



**Ana Rita Gonçalves Rosa**

Licenciatura em Ciências de Engenharia Biomédica

## **Novas suturas à base de nanofibras poliméricas**

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Biomédica

Orientador: Jorge Carvalho Silva, PhD, FCT-UNL

Co-orientadores: Célia Reis Henriques, PhD, FCT-UNL

João Paulo Borges, PhD, FCT-UNL

Júri:

Presidente: Prof. Doutor Mário António Basto Forjaz Secca

Arguente(s): Prof. Doutora Maria do Carmo Henriques Lança

Vogal(ais): Prof. Doutor Jorge Alexandre Monteiro de Carvalho Silva

Prof. Doutora Célia Maria Reis Henriques



FACULDADE DE  
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA  
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

**Outubro 2012**

#### Direitos de Cópia

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objectivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.





Pedras no caminho? Guardo todas, um dia vou construir um castelo.

Fernando Pessoa



# Agradecimentos

Gostaria primeiramente de dirigir um sincero agradecimento a todas as pessoas que me ajudaram durante a concretização deste trabalho. Não será possível mencioná-las a todas, contudo queria sublinhar que não foram esquecidas e que o seu contributo será para sempre valorizado.

Um enorme agradecimento ao Professor Dr. Jorge Carvalho Silva e à Professora Dra. Célia Henriques, por toda a orientação científica. Agradeço a compreensão, empenho e disponibilidade demonstradas ao longo deste processo.

A todos os meus amigos pelo apoio e compreensão necessárias não só para cumprir este trabalho, como também para o sucesso da minha completa formação académica. Um sincero obrigado.

Um agradecimento especial ao Luís Martins, à Cláudia Aragão e à Ana Sara Costa, pela companhia e longas horas bem passadas no laboratório GREAT. A eles dirijo o meu apreço pela ajuda e incentivo, peças essenciais para a realização deste trabalho.

Quero também agradecer a todos os colegas, funcionários e docentes do Departamento de Física da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa por todo o apoio prestado ao longo destes anos e sem o qual não seria possível chegar aqui.

Por fim, um enorme agradecimento aos meus pais e avós, pois a eles devo tudo o que sou.



# Resumo

As feridas profundas, sejam cirúrgicas ou traumáticas, necessitam de ser fechadas para promover a cicatrização e prevenir a infecção dos tecidos. Para este efeito existem vários dispositivos médicos no mercado, sendo as suturas preferidas devido ao seu desempenho mecânico e ao excelente resultado estético obtido.

Este trabalho teve como objectivo a produção de suturas à base de nanofibras poliméricas, tendo sido utilizados os polímeros: policaprolactona, nylon e poli(ácido láctico-co-glicólico). Através da técnica de electrofiação, produziram-se matrizes de nanofibras a partir de soluções dos polímeros referidos. A utilização de diferentes colectores e a variação dos parâmetros de produção permitiu obter matrizes com diferentes morfologias com o objectivo de avaliar a influência das condições de produção nas propriedades físicas das matrizes.

As características morfológicas e mecânicas das matrizes foram avaliadas com recurso a microscopia electrónica de varrimento, ensaios de tracção, difracção de raios-x e calorimetria diferencial de varrimento, para determinação do diâmetro médio das fibras, propriedades mecânicas, porosidade e grau de cristalinidade.

A microscopia electrónica de varrimento demonstrou que as fibras não possuíam qualquer tipo de defeito que compromettesse o seu desempenho mecânico. A determinação do diâmetro permitiu concluir que este é afectado pela condutividade do solvente, sendo o diâmetro menor para uma maior condutividade. Os ensaios de tracção demonstraram que as fibras alinhadas possuem maior módulo de Young e tensão de ruptura, estando este resultado em concordância com o seu baixo grau de porosidade. O processo de electrofiação, assim como as variações do mesmo, não tiveram efeito sobre o grau de cristalinidade dos polímeros.

Foram produzidos fios de sutura que foram classificados em função do diâmetro e das normas da U.S. e E.U. Pharmacopeia.

**Palavras-chave:** dispositivo médico, sutura, electrofiação, policaprolactona, nylon, poli(ácido láctico-co-glicólico).



# Abstract

Deep wounds, either surgical or traumatic, need to be closed in order to promote healing and prevent infection. To do so, there is a variety of medical devices commercially available. One of these medical devices are surgical sutures, which due to their performance and excellent aesthetic results are considered the best.

The purpose of this work was the production of surgical sutures made of polymeric nanofibers, obtained from the following polymers: polycaprolactone, nylon and poly(lactic-co-glycolic acid). By applying the electrospinning technique to those solutions, nanofiber scaffolds were produced. The use of different collectors and production parameters allowed to obtain scaffolds with different morphologies. This difference made possible to evaluate the influence of the production conditions in the scaffold's physical properties.

Both morphological and mechanical characteristics of the scaffolds were assessed using scanning electronic microscopy (SEM), tensile testes, x-ray diffraction (XRD) and differential scanning calorimetry (DSC) in order to determine the fibers average diameter, mechanical properties, porosity and degree of crystallinity.

SEM images revealed that the fibers obtained did not have any type of defect that could compromise their mechanical performance. Diameter measurements showed that more conductive solutions give rise to thinner fibers. During tensile tests, aligned fibers exhibited the higher rupture strain and higher Young's modulus. Regarding the degree of cristallinity, only the solution of PCL dissolved in acetic acid suffered a slightly increase in cristallinity with the increase of the collector-needle distance.

Suture threads were produced and catalogued according to their diameter and both U.S. and E.U. Pharmacopeia standards.

**Keywords:** medical device, surgical suture, electrospinning, polycaprolactone, nylon, poly(lactic-co-glycolic acid).





# Conteúdo

<b>Resumo</b>	<b>7</b>
<b>Abstract</b>	<b>9</b>
<b>Lista de figuras</b>	<b>13</b>
<b>Lista de tabelas</b>	<b>17</b>
<b>Lista de símbolos</b>	<b>19</b>
<b>Lista de siglas</b>	<b>21</b>
<b>Enquadramento e objectivos</b>	<b>1</b>
<b>1 Introdução</b>	<b>3</b>
1.1 Sutura . . . . .	3
1.1.1 Parâmetros de caracterização . . . . .	4
1.1.2 Fio . . . . .	6
1.1.3 Agulha . . . . .	9
1.2 Polímeros . . . . .	11
1.2.1 Policaprolactona . . . . .	12
1.2.2 Nylon 6,6 . . . . .	12
1.2.3 PLGA (85:15) . . . . .	13
1.3 Electrofiação . . . . .	13
1.3.1 Processo de electrofiação . . . . .	14
1.3.2 Parâmetros que influenciam o processo de electrofiação . . . . .	15
<b>2 Materiais e Métodos</b>	<b>19</b>
2.1 Materiais . . . . .	19
2.2 Produção das matrizes . . . . .	19
2.2.1 Soluções . . . . .	19
2.2.2 Montagem experimental . . . . .	20
2.2.3 Electrofiação . . . . .	22
2.3 Caracterização morfológica das matrizes . . . . .	24
2.3.1 Microscopia electrónica de varrimento . . . . .	24
2.3.2 Porosidade . . . . .	24
2.3.3 Diâmetro das fibras . . . . .	25
2.4 Caracterização mecânica das matrizes . . . . .	26

2.4.1	Ensaio de tracção . . . . .	26
2.4.2	Calorimetria diferencial de varrimento . . . . .	27
2.4.3	Difracção de raios-x . . . . .	28
2.5	Produção dos fios . . . . .	29
<b>3</b>	<b>Apresentação e discussão de resultados</b>	<b>31</b>
3.1	Produção das matrizes . . . . .	31
3.1.1	Matrizes de PCL . . . . .	31
3.1.2	Matrizes de nylon . . . . .	37
3.1.3	Matrizes de PLGA . . . . .	39
3.2	Caracterização morfológica das matrizes . . . . .	42
3.2.1	Microscopia electrónica de varrimento . . . . .	42
3.2.2	Porosidade . . . . .	46
3.2.3	Diâmetro das fibras . . . . .	47
3.3	Caracterização mecânica das matrizes . . . . .	50
3.3.1	Ensaio de tracção . . . . .	50
3.3.2	Calorimetria diferencial de varrimento . . . . .	57
3.3.3	Difracção de raios-x . . . . .	59
3.4	Produção dos fios . . . . .	60
<b>4</b>	<b>Conclusões e perspectivas</b>	<b>63</b>
	<b>Bibliografia</b>	<b>65</b>
<b>A</b>	<b>DSC</b>	<b>69</b>
A.1	Matrizes de PCL . . . . .	69
A.1.1	Solvente clorofórmio . . . . .	69
A.1.2	Solvente ácido acético . . . . .	71
A.2	Matrizes de nylon . . . . .	72
<b>B</b>	<b>DRX</b>	<b>75</b>
B.1	Matrizes de PCL . . . . .	75
B.1.1	Solvente clorofórmio . . . . .	75
B.1.2	Solvente ácido acético . . . . .	77
B.2	Matrizes de nylon . . . . .	78

# Lista de Figuras

1.1	Sutura constituída pelo filho e agulha. . . . .	3
1.2	Tipos de sutura. . . . .	7
1.3	Fibra obtida através da técnica de extrusão. . . . .	9
1.4	Anatomia de uma agulha cirúrgica. . . . .	9
1.5	Agulha de corte convencional e agulha de corte invertido. . . . .	10
1.6	Tipos de ponta de uma agulha cirúrgica. . . . .	10
1.7	Agulha atraumática. . . . .	11
1.8	Síntese da policaprolactona. . . . .	12
1.9	Estrutura molecular do nylon 6,6. . . . .	12
1.10	Estrutura molecular do PLGA. . . . .	13
1.11	Esquema do processo de electrofiação. . . . .	14
1.12	Formação do cone de Taylor. . . . .	15
1.13	Pontos de fusão entre fibras depositadas. . . . .	17
2.1	Sistema de electrofiação com colector plano. . . . .	21
2.2	Sistema de electrofiação com colector cilíndrico. . . . .	21
2.3	Sistema de electrofiação com colector disco. . . . .	22
2.4	Microscópio electrónico de varrimento - <i>Zeiss Auriga Crossbeam FIB</i> . . . . .	25
2.5	Curva típica de um ensaio de tracção. . . . .	26
2.6	Máquina de tracção Rheometric Scientific. . . . .	27
2.7	Ensaio de tracção das matrizes poliméricas. . . . .	27
2.8	Esquema do aparelho de DSC. . . . .	28
2.9	Esquema do DRX. . . . .	29
2.10	X-ato de lâminas circulares. . . . .	30
2.11	Imagem de microscopia óptica da secção elíptica do fio. . . . .	30
3.1	Variação da tensão em deposições de PCL em clorofórmio - colector plano. . . . .	32
3.2	Variação do caudal em deposições de PCL em clorofórmio - colector plano. . . . .	32
3.3	Variação da distância em deposições de PCL em clorofórmio - colector plano. . . . .	32
3.4	Variação da tensão em deposições de PCL em clorofórmio - colector cilíndrico. . . . .	33
3.5	Variação do caudal em deposições de PCL em clorofórmio - colector cilíndrico. . . . .	33
3.6	Variação da distância em deposições de PCL em clorofórmio - colector cilíndrico. . . . .	34
3.7	Variação da velocidade de rotação em deposições de PCL em clorofórmio - colector cilíndrico. . . . .	34
3.8	Variação da tensão em deposições de PCL em clorofórmio - colector disco. . . . .	35
3.9	Variação do caudal em deposições de PCL em clorofórmio - colector disco. . . . .	35

3.10	Variação da distância em deposições de PCL em clorofórmio - colector disco. . . . .	36
3.11	Variação da tensão em deposições de PCL em ácido acético. . . . .	36
3.12	Variação do caudal em deposições de PCL em ácido acético. . . . .	37
3.13	Variação da distância em deposições de PCL em ácido acético. . . . .	37
3.14	Variação da concentração de nylon dissolvido em ácido fórmico. . . . .	38
3.15	Variação da tensão em deposições de nylon em ácido fórmico. . . . .	38
3.16	Variação da distância em deposições de nylon em ácido fórmico. . . . .	38
3.17	Imagens de microscopia óptica de deposições de PLGA em clorofórmio. . . . .	39
3.18	Imagens de microscopia óptica de deposições de PLGA em THF e DMF (1:1). . . . .	40
3.19	Imagens de SEM das matrizes PCL10-p-10 e PCL10-p-25. . . . .	42
3.20	Imagens de SEM da matriz PCL10-c-25. . . . .	43
3.21	Imagens de SEM da matriz PCL10-d-15. . . . .	43
3.22	Imagens de SEM das matrizes PCL20-p-10, PCL20-p-15 e PCL20-p-25. . . . .	44
3.23	Imagens de SEM das matrizes nyl20-p-8 e nyl20-p-12. . . . .	45
3.24	Imagem de SEM de detritos presos nas fibras de nylon. . . . .	46
3.25	Imagens de SEM das matrizes de PCL em clorofórmio e respectivos histogramas dos diâmetros. . . . .	48
3.26	Imagens de SEM das matrizes de PCL em ácido acético e respectivos histogramas dos diâmetros. . . . .	49
3.27	Imagens de SEM das matrizes de nylon e respectivos histogramas dos diâmetros. . . . .	50
3.28	Gráfico de tracção da matriz PCL10-p-25. . . . .	51
3.29	Gráfico de tracção da matriz PCL10-p-10. . . . .	52
3.30	Gráfico de tracção da matriz PCL10-c-25. . . . .	52
3.31	Gráfico de tracção da matriz PCL10-d-15. . . . .	53
3.32	Gráfico de tracção da matriz PCL20-p-10. . . . .	54
3.33	Gráfico de tracção da matriz PCL20-p-15. . . . .	54
3.34	Gráfico de tracção da matriz PCL20-p-25. . . . .	55
3.35	Gráfico de tracção da matriz nyl20-p-12. . . . .	55
3.36	Gráfico de tracção da matriz nyl20-p-8. . . . .	56
3.37	Gráfico de DSC típico para as amostras de PCL. . . . .	57
3.38	Gráfico de DSC típico para as amostras de nylon. . . . .	58
3.39	Gráfico de DRX típico para as amostras de PCL. . . . .	59
3.40	Gráfico de DRX típico para as amostras de nylon. . . . .	60
A.1	Gráfico de DSC da matriz PCL10-p-10. . . . .	69
A.2	Gráfico de DSC da matriz PCL10-p-25. . . . .	70
A.3	Gráfico de DSC da matriz PCL10-c-25. . . . .	70
A.4	Gráfico de DSC da matriz PCL20-p-10. . . . .	71
A.5	Gráfico de DSC da matriz PCL20-p-15. . . . .	71
A.6	Gráfico de DSC da matriz PCL20-p-25. . . . .	72
A.7	Gráfico de DSC da matriz nyl20-p-8. . . . .	72
A.8	Gráfico de DSC da matriz nyl20-p-12. . . . .	73
B.1	Gráfico de DRX da matriz PCL10-p-10. . . . .	75
B.2	Gráfico de DRX da matriz PCL10-p-25. . . . .	76
B.3	Gráfico de DRX da matriz PCL10-c-25. . . . .	76

---

B.4	Gráfico de DRX da matriz PCL20-p-10. . . . .	77
B.5	Gráfico de DRX da matriz PCL20-p-15. . . . .	77
B.6	Gráfico de DRX da matriz PCL20-p-25. . . . .	78
B.7	Gráfico de DRX da matriz nyl20-p-8. . . . .	78
B.8	Gráfico de DRX da matriz nyl20-p-12. . . . .	79



# Lista de Tabelas

1.1	Tamanhos USP e respectivos diâmetros. . . . .	4
1.2	Resistência mecânica dos nós de acordo com os tamanhos USP. . . . .	5
1.3	Suturas de origem natural e suas características. . . . .	7
1.4	Suturas de origem sintética e suas características. . . . .	8
2.1	Soluções utilizadas e respectivas concentrações. . . . .	20
2.2	Especificações dos equipamentos utilizados na electrofiação. . . . .	20
2.3	Colectores e parâmetros utilizados para electrofiar a solução de PCL em clorofórmio. .	23
2.4	Parâmetros utilizados para electrofiar a solução de PCL em ácido acético. . . . .	23
2.5	Parâmetros utilizados para electrofiar a solução de nylon 6/6 em ácido fórmico. . . .	23
2.6	Parâmetros utilizados para electrofiar a solução de PLGA em clorofórmio. . . . .	24
2.7	Parâmetros utilizados para electrofiar a solução de PLGA em THF e DMF (1:1). . . .	24
2.8	Matrizes utilizadas para a produção de fios. . . . .	30
3.1	Matrizes produzidas e respectivas designações. . . . .	41
3.2	Porosidades. . . . .	46
3.3	Diâmetros médios das fibras. . . . .	47
3.4	Módulos de Young, tensões de ruptura e deformações à ruptura. . . . .	57
3.5	Graus de cristalinidade. . . . .	58
3.6	Tamanho dos cristalitos. . . . .	60
3.7	Tamanhos USP e respectivas áreas. . . . .	61
3.8	Fios produzidos e respectivos calibres. . . . .	61





# Lista de símbolos

$\%(m/m)$	Porcentagem massa/massa
$A$	Área
$F$	Força
$E$	Módulo de Young
$\rho$	Densidade
$\sigma$	Tensão
$\epsilon$	Deformação
$L_{\text{hkl}}$	Tamanho do cristalito
$\lambda$	Comprimento de onda
$\beta$	Largura a meia altura
$\theta$	Ângulo de Bragg
$X_c$	Grau de cristalinidade
$\Delta H$	Variação de Entalpia



# Lista de acrónimos

CENIMAT/I3N	Centro de Investigação de Materiais da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa
DMF	<i>N,N</i> - Dimetilformamida
DRX	Difracção de raios-x
DSC	Calorimetria diferencial de varrimento (do inglês <i>Differential Scanning Calorimetry</i> )
EUP	Pharmacopeia da União Europeia (do inglês <i>European Union Pharmacopeia</i> )
FDA	Food and Drug Administration
FWHM	Largura a meia-altura (do inglês <i>Full Width at Half Maximum</i> )
GREAT	Grupo de Engenharia de Tecidos da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa
PCL	Policaprolactona (do inglês <i>Polycaprolactone</i> )
PLA	Poli(ácido láctico) (do inglês <i>Poly(Lactic Acid)</i> )
PGA	Poli(ácido glicólico) (do inglês <i>Poly(Glycolic Acid)</i> )
PLGA	Poli(ácido láctico-co-glicólico) (do inglês <i>Poly(Lactic-Glycolic Acid)</i> )
RPM	Rotações por minuto
SEM	Microscópio electrónico de varrimento (do inglês <i>Scanning Electron Microscope</i> )
THF	Tetrahidrofurano
USP	Pharmacopeia dos Estados Unidos (do inglês <i>United States Pharmacopeia</i> )



# Enquadramento e objectivos

Esta dissertação foi desenvolvida no âmbito do Mestrado Integrado em Engenharia Biomédica da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa.

A Engenharia Biomédica aproxima duas disciplinas até à data bastante distantes, a Engenharia e a Medicina, permitindo assim o desenvolvimento de novos meios de diagnóstico e tratamento com o objectivo de melhorar o cuidado médico prestado aos pacientes. Um dos ramos da Engenharia Biomédica é a Engenharia de Tecidos, área na qual esta dissertação se enquadra, que desenvolve não só tecidos e órgãos artificiais para utilização clínica, mas também dispositivos médicos, como por exemplo, suturas cirúrgicas e sistemas de libertação prolongada de fármacos.

As feridas profundas, sejam cirúrgicas ou traumáticas, necessitam de ser fechadas para promover a cicatrização e prevenir a infecção dos tecidos. Para este efeito existem uma série de dispositivos médicos no mercado, como por exemplo, adesivos, agrafes, colas dérmicas e suturas. Os adesivos e as colas permitem uma aplicação bastante rápida, contudo possuem uma fraca resistência à tração e restrições quanto ao local de aplicação. Os agrafes, igualmente rápidos e com restrições na sua aplicação, possuem uma forte resistência à tração, mas produzem um resultado estético que fica bastante aquém do obtido com a utilização de suturas.

Uma sutura é um dispositivo médico utilizado para unir e fornecer suporte a tecidos lesados. É constituída por um fio, de origem natural ou sintética, cravado numa agulha de aço inoxidável. Apesar de demorar mais tempo a ser aplicada, a sutura continua a ser o dispositivo de eleição devido aos excelentes resultados estéticos obtidos no paciente e inexistência de restrições quanto ao local de aplicação. Não existe uma sutura ideal que seja apropriada para todos os tipos de incisões, mas sim várias suturas para diferentes cirurgias, sendo a sua escolha feita através do gosto pessoal do cirurgião e atendendo às características da ferida a suturar e das condições de saúde do paciente. Esta variedade tenta responder às necessidades dos cirurgiões, ficando contudo sempre aquém devido à falta de uma ou mais características consideradas importantes por parte do utilizador.

Atendendo à estrutura física das suturas é possível distinguir dois grupos, as multifilamento e monofilamento, possuindo cada um vantagens e desvantagens. A técnica de electrofiação permite obter um novo fio de sutura que junta as vantagens das suturas multi e monofilamento sem nenhuma das desvantagens.

Como o próprio título indica, a finalidade desta dissertação é a produção de um novo tipo de sutura, tendo para isto sido definidos os seguintes objectivos:

- Produção de matrizes a partir dos polímeros policaprolactona, nylon 6,6 e ácido poli(láctico-co-glicólico);
- Caracterização morfológica das matrizes através da microscopia electrónica de varrimento e determinação do seu diâmetro e porosidade;

- Estudo da influência da variação da distância, do tipo de colector e da taxa da evaporação dos solventes nas propriedades mecânicas das matrizes;
- Avaliação das propriedades mecânicas das matrizes através de ensaios de tração;
- Determinação da cristalinidade das matrizes através de difração de raios-x e calorimetria diferencial de varrimento para avaliar a influência da electrofiação nas propriedades mecânicas das matrizes;
- Produção dos fios de sutura.

Esta dissertação encontra-se dividida em quatro capítulos.

No primeiro capítulo desta dissertação, a introdução, é feita uma descrição dos constituintes da sutura, o fio e a agulha, assim como dos parâmetros de caracterização nos quais um cirurgião se baseia para efectuar a escolha da sutura a utilizar. São, também, apresentadas as suturas actualmente comercializadas e as suas principais características. É feita uma descrição dos polímeros e da técnica utilizada, a electrofiação, assim como dos parâmetros que a influenciam.

No capítulo dois são descritos os materiais e o procedimento experimental utilizados, referindo os parâmetros utilizados para a produção das matrizes. São apresentadas breves descrições dos métodos utilizados para caracterizar as matrizes e da análise de dados a efectuar para cada método. É, também, descrito o processo para a produção dos fios.

No capítulo três são apresentados os resultados obtidos e é feita a sua análise. No início do capítulo é descrito o estudo da parametrização do processo de produção para cada matriz. De seguida, são apresentados os resultados da caracterização morfológica das matrizes feita através de microscopia electrónica de varrimento e determinação do seu diâmetro e porosidade. Relativamente à sua caracterização mecânica, apresentam-se ensaios de tração para determinação do módulo de Young e difração de raios-x e calorimetria diferencial de varrimento para determinar o tamanho dos cristalitos e graus de cristalinidade, respectivamente. Este capítulo é finalizado com a descrição dos fios obtidos.

A dissertação é finalizada no capítulo quatro, onde são apresentadas as conclusões do trabalho, assim como as perspectivas futuras do mesmo.

# Capítulo 1

## Introdução

### 1.1 Sutura

Uma sutura é um dispositivo médico utilizado para fechar incisões cirúrgicas ou feridas traumáticas. É constituída por um fio, natural ou sintético, cravado numa agulha de aço inoxidável [1]. Trata-se de um implante temporário que se mantém no tecido após o fecho cirúrgico da incisão, sendo o fio reabsorvido durante a regeneração dos tecidos ou retirado (no caso das suturas não absorvíveis) quando a resistência dos tecidos à tracção já for suficiente.

Não existe e, provavelmente, nunca existirá uma sutura ideal que seja apropriada para todos os procedimentos médicos em que seja necessário o fecho de incisões [2]. Atendendo aos diferentes locais nos quais a incisão é feita, pode ser necessário um suporte dos tecidos mais ou menos prolongado. A existência ou não de infecção nos tecidos, a saúde e idade do paciente e o gosto pessoal do cirurgião também ditam qual o tipo de sutura a ser utilizada [3]. Todas as referidas situações necessitam de diferentes suturas, não existindo por isso uma sutura universal.

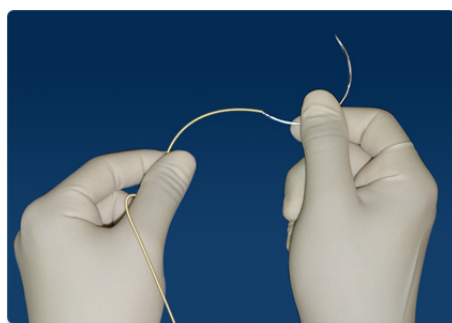


Figura 1.1: Sutura constituída pelo fio e agulha. Disponível em: <http://goo.gl/IzpW1>

Os calibres das suturas e respectiva designação encontram-se definidos pela US Pharmacopeia e pela EU Pharmacopeia [1]. A primeira, que envolve um sistema de zeros descrito na tabela 1.1, é a mais usada [4, 5]. Quanto mais pequeno é o calibre, mais zeros possui. Por exemplo, uma sutura 6.0 de nylon tem um diâmetro mais pequeno que uma sutura 4.0 do mesmo material. A tabela 1.1 apresenta a classificação das suturas de acordo com a norma USP.

Para cada calibre existe uma força mínima que o nó necessita de suportar, sendo esta igualmente determinada pela USP e pela EUP. As suturas de maior calibre necessitam de possuir uma



maior resistência dos nós para cumprir os requisitos das Pharmacopeias. A tabela 1.2 apresenta a resistência mínima dos nós para cada calibre de sutura de acordo com a norma USP.

Relativamente à escolha do tamanho da sutura, é recomendado usar o menor tamanho possível que forneça o suporte necessário aos tecidos. Ao ser escolhido o menor diâmetro, tanto o trauma imposto aos tecidos aquando da passagem da sutura, como a quantidade de material estranho ao organismo deixada na incisão serão menores, facilitando a regeneração e reduzindo a probabilidade de uma reacção inflamatória excessiva [1].

Tabela 1.1: Tamanhos USP e respectivos diâmetros [6].

Tamanhos USP		Intervalo de diâmetros (mm)
Suturas não sintéticas absorvíveis	Suturas não absorvíveis e sintéticas absorvíveis	
	10-0	0,020 - 0,029
	9-0	0,030 - 0,039
	8-0	0,040 - 0,049
8-0	7-0	0,050 - 0,069
7-0	6-0	0,070 - 0,099
6-0	5-0	0,100 - 0,149
5-0	4-0	0,150 - 0,199
4-0	3-0	0,200 - 0,249
3-0	2-0	0,250 - 0,299
2-0	0	0,300 - 0,399
0	1	0,400 - 0,499
1	2	0,500 - 0,599
2	3	0,600 - 0,699
3	4	0,700 - 0,799

### 1.1.1 Parâmetros de caracterização

As suturas cirúrgicas são caracterizadas pelos seguintes parâmetros: resistência à tracção, segurança e resistência do nó, capilaridade, memória, manuseamento, coeficiente de fricção, elasticidade e reacção do tecido. São estes os parâmetros que distinguem as suturas e nos quais o cirurgião se baseia para escolher a sutura a utilizar.

#### Resistência à tracção

A resistência à tracção é definida pela US Pharmacopeia e pela EU Pharmacopeia como a força que é necessário exercer para a sutura partir. Este parâmetro pode ser determinado com a sutura seca ou molhada, sendo que com a sutura molhada existe uma maior aproximação à realidade. É possível determinar, também, a resistência à tracção efectiva. Neste caso, avalia-se a resistência à tracção quando a sutura possui uma volta (loop) e um nó [1, 4, 5].

Tabela 1.2: Resistência mecânica dos nós de acordo com os tamanhos USP. Disponível em: <http://goo.gl/hX8wX>.

Tamanhos USP		Resistência mecânica dos nós (N)
Suturas não sintéticas absorvíveis	Suturas não absorvíveis e sintéticas absorvíveis	
	10-0	0,194
	9-0	0,424
	8-0	0,59
8-0	7-0	1,08
7-0	6-0	1,96
6-0	5-0	3,92
5-0	4-0	5,88
4-0	3-0	9,41
3-0	2-0	14,1
2-0	0	21,2
0	1	26,7
1	2	34,5
2	3	47,8
3	4	47,8

### Segurança do nó

A segurança do nó descreve a maior ou menor facilidade do nó se desfazer parcial ou completamente. O nó mantém a sua estrutura devido à fricção que uma porção do fio exerce noutra: quanto menor o coeficiente, maior é a probabilidade do nó se desfazer. A maleabilidade do fio é outra característica que influencia a segurança do nó [1, 4, 5].

### Resistência do nó

A resistência do nó é determinada pela força que o nó suporta até partir. O nó é o ponto mais fraco da sutura, sendo o primeiro a partir [5].

### Capilaridade

A capilaridade é determinada através da capacidade que um fluido tem para subir o fio da sutura quando uma parte deste se encontra imerso. Quanto maior a capilaridade, maior a probabilidade do fio transportar agentes patogénicos para o interior do organismo. Uma maior capilaridade está, normalmente, associada às suturas multifilamento [1, 4, 5].

### Memória e Manuseamento

A memória consiste na tendência que o fio tem de voltar à forma em que estava originalmente armazenado na embalagem. Ao ser utilizada, a sutura vai ter tendência a voltar à sua forma original, dificultando o trabalho do cirurgião. Esta característica é acentuada nas suturas monofilamento.

O manuseamento refere-se à facilidade que o cirurgião tem em trabalhar com a sutura. Trata-se de uma característica qualitativa, podendo apenas ser avaliada pelo próprio utilizador. Um melhor

manuseamento é característico das suturas multifilamento, uma vez que possuem um menor efeito de memória. A memória e o manuseamento estão relacionados entre si, uma vez que quanto maior efeito de memória o fio tiver, pior vai ser o seu manuseamento.

### **Coefficiente de fricção**

O coeficiente de fricção influencia não só a segurança do nó, mas também a suavidade do fio. Este parâmetro é extremamente importante, pois um dos objectivos principais quando se sutura um tecido é reduzir ao mínimo indispensável o trauma provocado. O fio, ao possuir um baixo coeficiente de atrito, tem uma segurança do nó baixa, mas não arrasta tecido enquanto o atravessa, tornando assim a agulha na única responsável pela trauma imposto aos tecidos. As suturas monofilamento são a referência quando se trata de suavidade.

### **Elasticidade**

A elasticidade consiste na capacidade que o fio possui de acompanhar a distensão dos tecidos circundantes. É importante que o fio distenda quando os tecidos estão inflamados para evitar cortes e que volte à sua forma original quando a inflamação desaparece, fornecendo assim o suporte necessário à cicatrização. Caso o fio não volte à sua forma original, pode ocorrer deiscência dos tecidos impedindo a sua cicatrização [1, 5].

### **Reacção do tecido**

A reacção do tecido é um dos critérios mais importantes quando se lida com este tipo de dispositivos médicos. Este parâmetro está directamente relacionado com o material da sutura. É com base nisto que as suturas sintéticas têm ganho cada vez mais utilizadores, uma vez que são as que menos reacções inflamatórias provocam.

## **1.1.2 Fio**

Atendendo à absorção, estrutura física e origem do fio, uma sutura pode ser classificada como: absorvível ou não absorvível, multifilamento ou monofilamento e natural ou sintética [3].

Relativamente à absorção, define-se como sutura absorvível aquela que perde a sua resistência à tracção em menos de 60 dias e por não absorvível aquela que perde essa mesma resistência num tempo superior a 60 dias. Contudo, a perda de resistência à tracção é independente da absorção da sutura, uma vez que uma sutura absorvível pode perder a sua resistência rapidamente, mas demorar a ser absorvida [1, 5].

A estrutura física de uma sutura permite distinguir dois grandes grupos: as suturas monofilamento e multifilamento. A figura 1.2 apresentada um esquema destes dois tipos de estrutura física, sendo visível as suas diferenças. Uma sutura multifilamento é constituída por várias fibras entrelaçadas entre si e a monofilamento por uma única fibra [3].

No que diz respeito à origem do material, uma sutura pode ser de origem natural, caso seja constituída por fibras obtidas a partir de animais ou de plantas, ou de origem sintética, caso seja constituída por fibras obtidas através de polímeros. As suturas de origem natural estão a cair em desuso devido à intensa reacção inflamatória que provocam no paciente, sendo preferidas as suturas sintéticas [3].

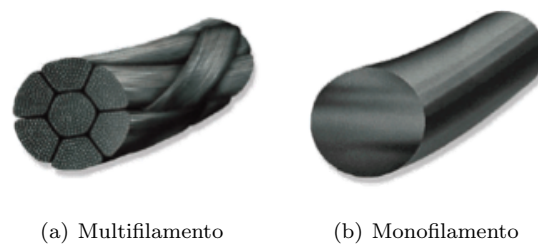


Figura 1.2: Tipos de sutura. Disponível em: <http://goo.gl/qCij3>

Para simplificar a apresentação de algumas das suturas comercializadas e respectivas características, estas foram divididas segundo a sua origem, natural ou sintética.

### Origem natural

As suturas naturais são obtidas a partir da seda ou a partir da submucosa intestinal de ovelhas [5].

As suturas de seda são obtidas através do casulo do bicho-da-seda. O processamento dos casulos envolve a remoção da goma que reveste os filamentos e o entrançamento destes, formando-se assim um multifilamento. As suturas de seda possuem um excelente manuseamento, sendo por isso utilizadas como referência nesse campo. Estas suturas perdem 50% da sua resistência à tracção num ano e a sua completa absorção dá-se em dois anos. A sua resistência à tracção inicial é bastante inferior à das suturas sintéticas [3, 5, 7].

As suturas obtidas da submucosa intestinal de ovelhas são conhecidas por *CatGut* e o seu processamento começa com a limpeza e separação dos intestinos em filamentos longitudinais seguidos de uma limpeza química e mecânica. São, em seguida, entrançados formando um multifilamento. Estas suturas perdem a resistência à tracção muito rapidamente, visto que a perda de 60% ocorre logo na primeira semana, sendo o restante perdido na segunda semana. Para atrasar a sua absorção, por vezes estas suturas são tratadas com sais crómicos, passando a denominar-se *Chromic CatGut*. Com este tratamento, a perda de 60% da resistência ocorre em 14 dias [3, 5, 7].

Tabela 1.3: Suturas de origem natural e suas características.

Sutura	Estrutura física	Absorção	Material
Seda	Multifilamento	Não-absorvível	Seda
<i>CatGut</i>	Multifilamento	Absorvível	Submucosa Intestinal
<i>Chromic CatGut</i>	Multifilamento	Absorvível	Submucosa Intestinal

### Origem sintética

Devido ao crescente uso de suturas sintéticas existe uma grande variedade disponível. Referem-se aqui as mais comuns: as suturas obtidas a partir dos polímeros ácido poli(láctico-co-glicólico) 10:90 (PLGA 10:90), ácido poliglicólico (PGA), policaprolactona (PCL), nylon e a partir de aço inox. As designações comerciais destas suturas produzidas pelos dois maiores fabricantes mundiais de suturas,

a Ethicon e a Covidien, são: *Vicryl* (PLGA 10:90), *Dexon* (PGA), *Monocryl* (PGA/PCL), *Ethilon* (nylon) e *Ethisteel*(aço inox) [5].

Tanto a sutura *Vicryl* como a *Dexon* são multifilamentos entrançados absorvíveis. Contudo, o seu perfil de reabsorção é diferente. A *Vicryl* possui uma elevada resistência à tracção inicial, mas ao fim de duas semanas retém apenas 50 a 65% desse valor. A sua absorção completa dá-se entre 60 a 90 dias. A *Dexon* tem uma resistência inicial inferior à *Vicryl* e retém 89% dessa resistência ao fim de 7 dias, 63% ao fim de 14 e 17% ao fim de 21 dias. A sua absorção completa ocorre entre 90 a 120 dias [3, 5, 7].

A sutura *Monocryl*, um monofilamento, é das suturas sintéticas com maior resistência à tracção, mas é perdida rapidamente após implantação. 30 a 40% da sua resistência à tracção é perdida em 14 dias e a restante em três semanas. A sua total absorção ocorre entre 90 a 120 dias após implantação [3, 5, 7].

O monofilamento não-absorvível *Ethilon*, quando aplicado perde imediatamente 28% da sua resistência à tracção. Contudo, mantém os restantes 72% durante toda a sua aplicação, uma vez que a sua degradação estabiliza. Esta é a sutura mais utilizada na pele devido à ausência de respostas inflamatórias [3, 5, 7].

A sutura *Ethisteel*, obtida a partir do aço inox, é biologicamente inerte, mas possui tendência para cortar tecido. As pontas soltas que ficam após ter sido efectuado o nó, podem movimentar-se provocando necrose do tecido [3, 5, 7].

Tabela 1.4: Suturas de origem sintética e suas características.

Sutura	Estrutura física	Absorção	Material
<i>Vicryl</i>	Multifilamento	Absorvível	PLGA 10:90
<i>Dexon</i>	Multifilamento	Absorvível	PGA
<i>Monocryl</i>	Monofilamento	Absorvível	PGA/PCL
<i>Ethilon</i>	Monofilamento	Não-Absorvível	nylon
<i>Ethisteel</i>	Monofilamento	Não-Absorvível	aço inox

Atendendo às suas características, as suturas absorvíveis são, geralmente, utilizadas em locais onde a remoção das mesmas seja penosa para o paciente, ou seja, necessário uma nova operação para as remover tal como nas zonas internas do corpo humano. As suturas não absorvíveis são usadas, maioritariamente, na pele onde a sua remoção é fácil. São excepções, zonas internas do corpo onde é necessário um suporte mais prolongado ou onde a cicatrização dos tecidos é mais difícil/demorada.

## Produção

Atendendo a que a grande maioria das suturas utilizadas são suturas sintéticas poliméricas é importante referir o modo como as fibras sintéticas são obtidas.

A grande maioria dos fios de sutura são feitos com fibras obtidas através da aplicação do processo de extrusão ao polímero fundido [8].

A figura 1.3 apresenta um esquema desta técnica, em que uma pressão é aplicada ao polímero derretido obrigando-o a atravessar o orifício. Como se trata de um orifício circular, obtêm-se fibras de secção circular. Como se pode observar na imagem, à medida que a fibra é puxada para baixo por acção

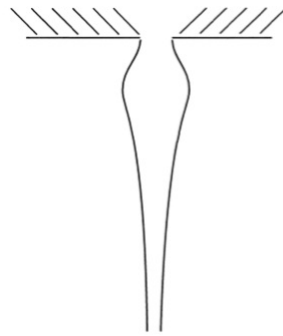


Figura 1.3: Fibra obtida através da técnica de extrusão. *Adaptado de [9].*

da gravidade, o seu diâmetro reduz. Esta extensão tende a alinhar as moléculas do polímero, criando uma estrutura resistente após solidificação. É durante a extensão que ocorre a solidificação da fibra [9].

### 1.1.3 Agulha

As agulhas cirúrgicas, feitas de aço inoxidável, possuem uma geometria que permite reduzir ao mínimo o trauma provocado pela sua penetração no tecido. Na escolha da agulha é necessário ter em conta não só o tipo e profundidade de tecido que se quer suturar, mas também o diâmetro do fio que é necessário utilizar para fornecer o suporte adequado ao tecido. Um esquema de uma agulha cirúrgica é apresentado na figura 1.4, onde é possível observar que esta se divide em três partes: a ponta, o corpo e a união do fio à agulha.

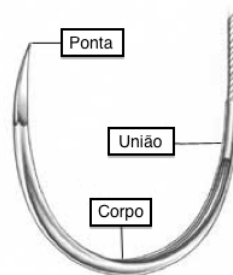


Figura 1.4: Anatomia de uma agulha cirúrgica. *Adaptado de [10].*

Existe uma grande variedade de agulhas disponíveis, uma vez que para cada parte existem diferentes especificações [3]. Uma breve descrição destas é apresentada de seguida.

#### A ponta

A ponta de uma agulha pode ser de quatro tipos: corte convencional ou invertido, cônica ou romba [1, 3, 7]. A ponta de corte convencional é triangular e possui duas arestas cortantes opostas na parte exterior da curvatura e uma na parte interior. Quando este tipo de agulha atravessa o tecido, a aresta cortante interior encontra-se direccionada para a incisão, existindo, teoricamente, uma maior tendência para romper o tecido [1, 3, 7]. A ponta de corte invertido é, também, uma ponta triangular,

mas com duas arestas cortantes opostas na parte interior da curvatura e a terceira aresta cortante na parte externa. Quando este tipo de agulha atravessa o tecido lateral da incisão, a aresta cortante externa está direccionada para longe da incisão, resultando numa menor tendência para romper o tecido [1, 7]. Na figura 1.5 são apresentados esquemas de ambos os tipos de ponta referidos para uma melhor compreensão.

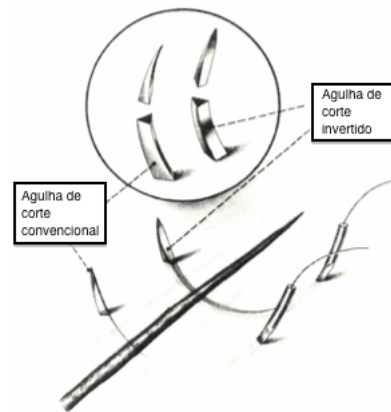


Figura 1.5: Agulha de corte convencional e agulha de corte invertido. *Adaptado de [1].*

Tanto a ponta cónica como a romba, apresentadas na figura 1.6, são circulares, sendo a sua única diferença a terminação. A ponta cónica afunila, tornando-se afiada no final, enquanto que a ponta romba afunila, mas não se torna aguçada. Estas pontas são menos traumáticas para o tecido devido à sua forma circular [7, 10].



Figura 1.6: Tipos de ponta de uma agulha cirúrgica. *Adaptado de [10].*

## O corpo

A escolha da forma do corpo da agulha depende da área que se pretende suturar. Esta pode ser recta, semi-curva ou curva. As agulhas com um corpo curvo são as mais utilizadas pois o caminho que a agulha percorre é previsível, optimizando assim a passagem entre os tecidos. A curvatura pode ser de  $1/4$ ,  $3/8$ ,  $1/2$  e  $5/8$  de círculo [7, 10]. O corpo da agulha da figura 1.4, por exemplo, apresenta uma curvatura de  $1/2$  de círculo.

## A união entre a agulha e o fio

O modo como é efectuada a união entre a agulha e o fio permite definir dois tipos de agulha: as traumáticas e as atraumáticas.

As agulhas traumáticas são aquelas em que o fio é colocado pelo médico ou enfermeira no buraco existente no fundo da agulha (olho), sendo necessário dar um nó para que o fio fique preso. Deste modo, a quantidade de material que tem que atravessar o tecido aumenta e, consequentemente, também os danos provocados.

Como o próprio nome indica, as agulhas atraumáticas são as que provocam menos trauma aos tecidos, sendo por isso, as únicas utilizadas actualmente. Neste tipo de agulhas, a união entre o fio e a agulha é feita pelo fabricante, não sendo necessário um nó para prender o fio [8]. O trauma provocado é, então, menor, uma vez que não existe um nó a atravessar os tecidos.



Figura 1.7: Agulha atraumática. *Adaptado de [8].*

Na figura 1.7 apresenta-se um esquema da união entre a agulha e o fio numa agulha atraumática. Este tipo de união é obtido através da utilização de um laser para fazer uma cavidade na extremidade da agulha. O fio é, então, inserido na cavidade e, em seguida, as paredes da cavidade são comprimidas de modo a prender o fio [8].

## 1.2 Polímeros

Um polímero é uma macromolécula constituída por várias unidades estruturais que se repetem e se encontram ligadas entre si por meio de ligações covalentes. Estas unidades estruturais repetitivas são conhecidas por monómeros, sendo a sua ligação feita através do grupo funcional presente em cada um, que sob certas condições reage formando a ligação covalente. Se as cadeias de um polímero forem constituídas por um único tipo de unidade repetitiva, esse polímero designa-se por homopolímero. Caso as cadeias sejam constituídas por mais do que um tipo de unidade repetitiva, o polímero é designado de copolímero.

Os polímeros, além de relativamente baratos e simples de sintetizar, exibem várias propriedades que os tornam apropriados para muitas aplicações. Para a produção de suturas, por exemplo, uma das grandes vantagens do uso de polímeros é a capacidade de controlar a sua degradação. Este controlo pode ser feito através da alteração do peso molecular do polímero ou da variação da percentagem de cada monómero na composição dos copolímeros [11, 12].

Neste trabalho foram utilizados os polímeros: policaprolactona (PCL), nylon 6/6 e ácido poli(láctico-co-glicólico), mais conhecido como PLGA. A sua escolha deve-se à sua biocompatibilidade, excelentes propriedades mecânicas e uso em suturas comerciais.



### 1.2.1 Policaprolactona

A policaprolactona (PCL) é um poliéster alifático linear bastante estudado e utilizado devido às suas excelentes propriedades (taxa de degradação controlada, miscibilidade com diversos polímeros e biocompatibilidade) [13].

Trata-se de um polímero semicristalino, cuja cristalinidade aumenta com a diminuição do seu peso molecular (usualmente entre 3000 e 100000 g/mol). É caracterizado por uma baixa temperatura de fusão, 60°C e por uma transição vítrea uma temperatura de transição vítrea que varia entre -60°C e -63°C. A sua sintetização ocorre através da abertura do anel do monómero  $\epsilon$ -caprolactona, como se encontra representado na figura 1.8 [14–16] .

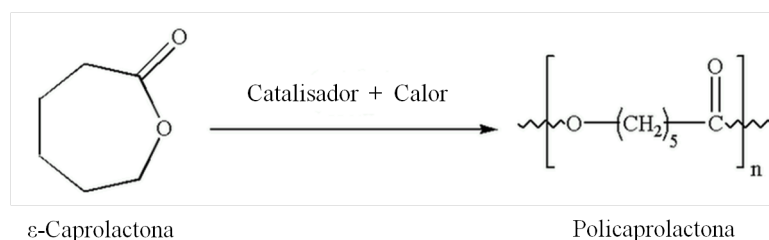


Figura 1.8: Síntese da policaprolactona. *Adaptado de [15].*

A sua baixa taxa de degradação, 2 a 4 anos dependendo do seu peso molecular inicial, deve-se à sua semicristalinidade e à sua natureza hidrofóbica, sendo esta última uma desvantagem deste polímero pois resulta numa pobre adesão celular. As propriedades mecânicas do PCL e a sua aprovação pela FDA tornam-no apropriado para inúmeras aplicações, tais como utilização em sistemas de libertação controlada de fármacos, *scaffolds* para Engenharia de Tecidos e suturas cirúrgicas [14, 15] .

### 1.2.2 Nylon 6,6

Nylon é o nome comercial dado à família das poliamidas, sendo o nylon 6,6 também designado por poliamida 6,6. Desenvolvido por Wallace Carothers quando este trabalhava para a DuPont, foi o primeiro polímero sintético a ser comercializado com sucesso [17].

O nylon 6,6 é um termoplástico com uma estrutura semicristalina obtido a partir de dois monómeros, cada um com 6 carbonos, dando origem à designação 6,6. Possui uma temperatura de transição vítrea de 57°C e uma elevada temperatura de fusão, 265°C, o que o torna bastante resistente ao calor [16]. Como se encontra esquematizado na figura 1.9, a estrutura molecular do nylon 6,6 consiste em sequências do radical orgânico metileno interrompidas regularmente por grupos amida [16, 17].

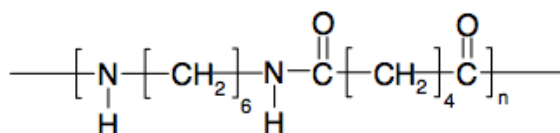


Figura 1.9: Estrutura molecular do nylon 6,6 [18].

Desde a sua descoberta, a utilização do nylon 6,6 cresceu exponencialmente, sendo actualmente utilizado numa grande variedade de aplicações [19]. As suas propriedades permitem que seja utilizado

na indústria têxtil, indústria automóvel e encontra-se aprovado pela FDA para uso em dispositivos médicos como, por exemplo, suturas devido ao facto de ser inerte.

### 1.2.3 PLGA (85:15)

O poli(ácido láctico-co-glicólico), conhecido como PLGA, é um copolímero sintetizado a partir dos monómeros ácido glicólico (GA) e ácido láctico (LA). Possui uma temperatura de transição vítrea variável entre 40°C e 60°C [16]. A sua popularidade em várias aplicações deve-se à excelente biocompatibilidade e degradação controlável através da alteração das proporções dos monómeros. A estrutura molecular deste copolímero encontra-se esquematizada na figura 1.10.

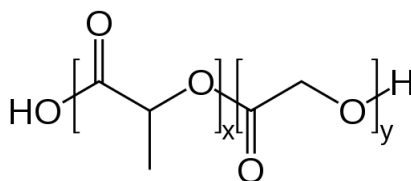


Figura 1.10: Estrutura molecular do PLGA. X = n° de unidades de PLA e Y = n° de unidades de PGA. Disponível em: <http://goo.gl/R SXVL>.

As propriedades do PLGA são bastante diferentes das dos seus homopolímeros constituintes. O PLA possui uma estrutura amorfa, uma taxa de degradação lenta e é solúvel na maior parte dos solventes. Em oposição, o PGA possui um elevado grau de cristalinidade e é insolúvel na grande maioria dos solventes orgânicos. Através da sintetização do PLGA é possível combinar as propriedades destes dois homopolímeros [20]. Diferentes proporções de cada monómero são utilizadas para sintetizar PLGA com diferentes propriedades [21]. Um exemplo é o PLGA 85:15 utilizado neste trabalho, que contém 85% de ácido poliláctico e 25% de ácido poliglicólico.

Relativamente à sua biodegradação, o PLGA transforma-se nos seus monómeros constituintes, LA e GA, que se encontram presentes no corpo humano como produtos secundários das cadeias metabólicas, tornando-se assim biocompatível [11]. Possui aprovação da FDA e é utilizado numa enorme variedade de aplicações, tais como, suturas cirúrgicas, implantes, *scaffolds* para Engenharia de Tecidos e sistemas de libertação controlada de fármacos [22].

## 1.3 Electrofiação

A electrofiação permite produzir fibras de diâmetro reduzido, geralmente da ordem dos nanómetros, através de um jacto electricamente carregado obtido a partir de uma solução polimérica. Esta solução pode incluir outros materiais, tais como compósitos e cerâmicos. A primeira referência ao processo de electrofiação remonta a inícios do séc. XX, aquando da sua primeira patente por Formhals (1934), em que é descrito um aparelho para a produção de filamentos poliméricos através da utilização de forças electroestáticas [23].

As fibras obtidas através desta técnica formam matrizes, estruturas tridimensionais com um excelente desempenho mecânico e uma elevada porosidade. As propriedades superiores destas fibras e, consequentemente, das matrizes, tornam-nas promissoras em diversas áreas, tendo especial importância no sector de cuidados médicos. Neste sector, existem várias aplicações para estas nano-

fibras, tais como matrizes para desenvolvimento de órgãos artificiais, suturas cirúrgicas, sistemas de libertação controlada de fármacos, entre outros [24].

### 1.3.1 Processo de electrofiação

O sistema de electrofiação é bastante simples, sendo apenas necessário uma bomba infusora, uma seringa com uma agulha de metal, uma fonte de alta tensão e um colector.

Na figura 1.11 é possível observar um esquema do sistema de electrofiação. A solução polimérica é colocada no interior da seringa e a bomba infusora aplica uma força constante ao êmbolo da seringa, obtendo-se assim um fluxo contínuo à saída da agulha. Inicialmente, forma-se uma gota na ponta da agulha e é a tensão superficial da própria gota que impede a sua deslocação.

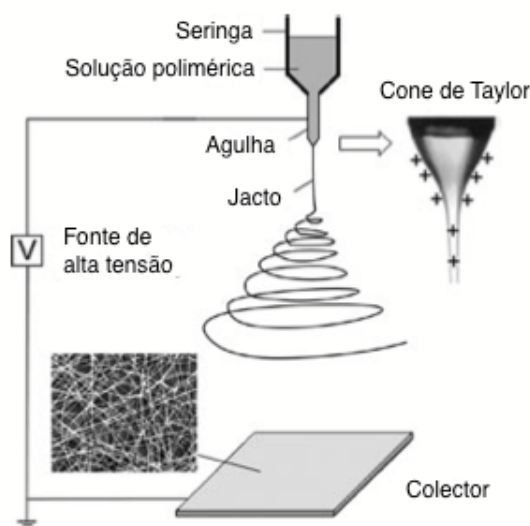


Figura 1.11: Esquema do processo de electrofiação. *Adaptado de [25].*

Quando uma alta tensão é aplicada à agulha, cargas positivas são induzidas na gota que se distribuem uniformemente sobre a sua superfície. É também criado um campo eléctrico externo entre a agulha e o colector ligado à terra, ou seja, com potencial inferior à agulha. A gota fica, então, sujeita à repulsão electrostática que ocorre entre as cargas e às forças coulombianas exercidas pelo campo eléctrico. Com o aumento da tensão, a forma da gota sofre alteração, passando de uma forma esférica para uma forma cônica, denominada de cone de Taylor [26].

Quando a tensão atinge um valor crítico no qual as forças repulsivas exercidas pelas cargas superam a tensão superficial da gota, a gota torna-se instável e um jacto emerge da ponta do cone de Taylor, como é possível observar na figura 1.12. A tensão superficial faz com que a forma cônica relaxe, enquanto o jacto continua a sair [21, 25, 27].

Após emergir do cone de Taylor, o jacto encontra-se carregado, sendo a sua trajectória na direcção da região de menor potencial, o colector ligado à terra. À medida que o jacto percorre a distância até ao colector, a carga transportada sofre uma auto-repulsão que causa o alongamento do jacto, com a consequente redução do diâmetro da fibra, e uma instabilidade no seu movimento, dando origem aos movimentos oscilantes representados na figura 1.11.

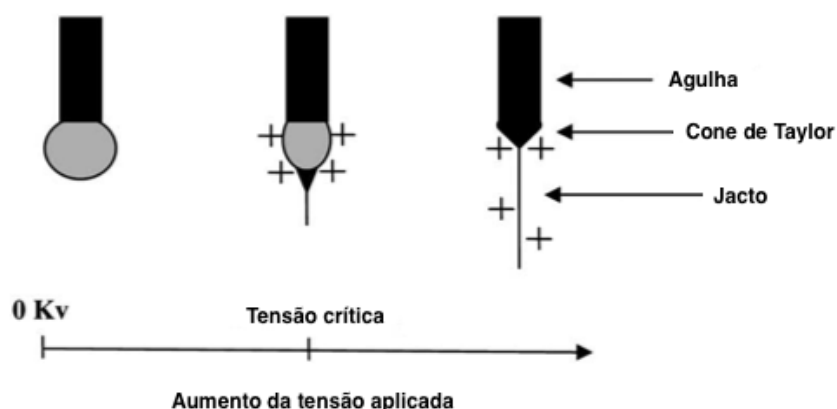


Figura 1.12: Formação do cone de Taylor. *Adaptado de [21].*

### 1.3.2 Parâmetros que influenciam o processo de electrofiação

Como visto anteriormente, o processo de electrofiação do ponto de vista instrumental é bastante simples. Contudo, existe uma série de parâmetros que influenciam este processo, podendo ser variados de modo a otimizar as fibras para a utilização pretendida.

Os parâmetros podem referir-se à solução (viscosidade, tensão superficial e condutividade), ao processo (tensão, caudal e distância) e ao ambiente (temperatura e humidade), sendo todos descritos em seguida.

#### Parâmetros da solução

##### Viscosidade

A viscosidade de uma solução depende não só da concentração do polímero, mas também do seu peso molecular. O peso molecular de um polímero representa o tamanho das suas cadeias poliméricas. Quanto maior forem as cadeias, maior vai ser o entrelaçamento entre estas e o solvente, resultando numa maior viscosidade. Com o aumento da concentração do polímero ocorre um aumento do número de cadeias poliméricas e, consequentemente, um aumento dos referidos entrelaçamentos. Tal origina uma maior viscosidade da solução.

Para que o processo de electrofiação ocorra é necessário que a solução seja viscosa o suficiente. Como referido anteriormente, durante o processo o jacto é estirado na sua deslocação em direcção ao colector. São os entrelaçamentos entre as cadeias poliméricas que impedem que o jacto quebre. Contudo, uma viscosidade demasiado elevada terá um efeito negativo no processo, visto que dificulta a passagem da solução através da agulha e o estiramento do jacto.

Este parâmetro também influencia a morfologia das fibras. Numa solução com baixa viscosidade é comum ocorrer a formação de contas ao longo das fibras. Tal deve-se ao reduzido número de entrelaçamentos entre cadeias poliméricas, permitindo que a tensão superficial domine formando contas. O diâmetro das fibras também é afectado pela viscosidade, visto que com o aumento desta, o movimento espiralado do jacto em direcção ao colector é reduzido, aumentando assim o diâmetro das fibras.

### **Tensão superficial**

Para que ocorra a formação de um jacto a partir do cone de Taylor é necessário que as cargas presentes vençam a tensão superficial da gota. Contudo, a tensão superficial pode causar deformações ao longo do jacto, como por exemplo contas. Tal ocorre devido à tendência das moléculas do solvente se aglomerarem sob a influência da tensão superficial. Estas deformações podem ser evitadas aumentando a viscosidade da solução e, consequentemente, o número de entrelaçamentos das cadeias poliméricas, tendo o solvente tendência a espalhar-se ao longo dos entrelaçamentos sem formar aglomerados.

### **Condutividade**

A condutividade de uma solução determina a quantidade de carga que é transportada no jacto, sendo que quanto maior é a condutividade maior é a carga transportada. É a repulsão entre as cargas existentes no jacto que permite o seu estiramento, sendo este mais acentuado com o aumento da carga. O estiramento mais acentuado aumenta a distância que o jacto tem que percorrer até chegar ao colector, dando-lhe mais tempo para alongar, obtendo-se assim fibras de diâmetro mais pequeno. Além de favorecer o decréscimo do diâmetro da fibra, o estiramento mais acentuado, resultante do aumento da condutividade, também aumenta a área de deposição das fibras.

### **Parâmetros do processo**

#### **Tensão**

Como referido anteriormente, a electrofiação só se inicia quando a repulsão entre as cargas superar a tensão superficial da solução. É a fonte de alta tensão que é responsável por induzir as cargas na solução e originar o campo eléctrico externo, sendo por isso um elemento crucial para iniciar o processo de electrofiação.

Este parâmetro influencia não só a morfologia das fibras, mas também a aceleração do jacto. Um aumento da tensão origina um aumento das cargas e da sua repulsão, resultando numa maior aceleração do jacto. Tal permite uma maior evaporação do solvente e, consequentemente, uma redução do diâmetro das fibras. Outro factor que influencia o diâmetro das fibras é o tempo de voo do jacto. O tempo de voo está relacionado com a distância que o jacto percorre até atingir o colector. Com a diminuição da tensão, também a aceleração do jacto diminui, levando a um aumento do tempo de voo e a uma possível diminuição do diâmetro das fibras, caso o jacto sofra uma maior elongação.

A tensão também poderá influenciar a cristalinidade da fibra polimérica obtida. Durante o estiramento do jacto, este sofre uma elongação podendo induzir um alinhamento nas cadeias poliméricas e, consequentemente, aumentar a cristalinidade na fibra.

#### **Caudal**

O aumento do caudal está associado a um aumento do diâmetro das fibras. Este parâmetro também poderá ser responsável pela existência de pontos de fusão entre as fibras quando estas são depositadas no colector. Com o aumento de caudal é necessário mais tempo para o solvente evaporar. Caso o tempo de voo do jacto não seja suficiente para tal acontecer, a fibra ao atingir o colector poderá fundir-se nos pontos de contacto com as fibras previamente depositadas devido à presença de solvente

residual.

### **Distância**

A distância entre a agulha e o colector possui uma grande influência no tempo de voo do jacto. Quando a distância diminui, a intensidade do campo eléctrico aumenta e o tempo de voo do jacto diminui podendo não haver tempo suficiente para uma evaporação total do solvente antes da fibra atingir o colector. O solvente presente nas fibras aquando da sua deposição pode originar fusão das fibras nos seus pontos de contacto. Estes pontos de fusão, visíveis na figura 1.13, podem melhorar o desempenho mecânico da matriz resultante [28, 29].

O aumento da distância resulta num decréscimo do diâmetro das fibras, pois a intensidade do campo eléctrico diminui e o tempo de voo aumenta permitindo que o jacto seja mais alongado antes de atingir o colector.

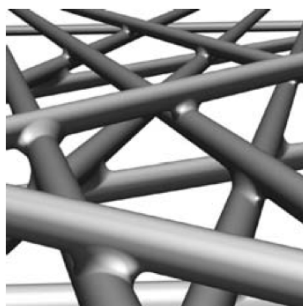


Figura 1.13: Pontos de fusão entre fibras depositadas. *Adaptado de [27].*

## **Parâmetros ambientais**

### **Temperatura**

A temperatura ambiental pode levar a alterações na morfologia das fibras. Com o aumento da temperatura, a taxa de evaporação do solvente também aumenta. A evaporação aumenta a viscosidade do jacto, sofrendo este um estiramento menos acentuado. Aumentando a taxa de evaporação, o jacto solidifica mais rapidamente, dando origem a fibras de diâmetro superior.

### **Humidade**

Atendendo a que a humidade é a quantidade de vapor de água presente na atmosfera, é possível que com o seu aumento a água condense na superfície da fibra. Tal poderá influenciar a morfologia das fibras, na medida que pode ocorrer a formação de poros circulares na superfície da fibra. A humidade presente no ambiente influencia, também, a taxa de evaporação de um solvente de base aquosa. Para uma baixa humidade o solvente evapora mais rapidamente e o jacto solidifica mais rapidamente.



## Capítulo 2

# Materiais e Métodos

### 2.1 Materiais

Os polímeros utilizados para a produção das matrizes foram a policaprolactona (peso molecular  $M_n = 70000-90000$  g/mol), adquirido à Sigma-Aldrich, o nylon 6,6, adquirido à Sigma-Aldrich e o ácido poli(láctico-co-glicólico) (85:15), gentilmente cedido pela Purac Biomaterials.

Os solventes utilizados neste trabalho foram o clorofórmio (grau de pureza:  $\geq 99\%$ ), adquirido à Carlo Erba Reagents, o ácido acético glacial (grau de pureza:  $\geq 99,7\%$ ) e o tetrahidrofurano (grau de pureza:  $= 99,5\%$ ), ambos adquiridos à Panreac, o ácido fórmico (grau de pureza:  $\geq 98\%$ ), adquirido à Fluka e, por último, a N,N-dimetilformamida (grau de pureza:  $\geq 99\%$ ), adquirida à Merck.

Todos os materiais referidos acima foram utilizados tal como recebidos.

### 2.2 Produção das matrizes

#### 2.2.1 Soluções

No decurso deste trabalho foram utilizadas cinco soluções diferentes:

- PCL dissolvido em clorofórmio;
- PCL dissolvido em ácido acético glacial;
- Nylon 6,6 dissolvido em ácido fórmico;
- PLGA (85:15) dissolvido em clorofórmio;
- PLGA (85:15) dissolvido em tetrahidrofurano (THF) e N,N-dimetilformamida (DMF).

Todas as soluções foram produzidas através do mesmo processo: o solvente é adicionado em primeiro lugar, seguindo-se a adição do soluto. A utilização desta sequência torna a dissolução mais fácil, pois evita a formação de aglomerados do soluto no fundo do frasco. Em seguida, é colocado um magneto no frasco de modo a manter a solução em agitação magnética até se observar uma completa dissolução do soluto.

As soluções obtidas possuíam um aspecto transparente, indicando uma boa dissolução.



As concentrações das soluções são expressas em %(massa/massa) e calculadas através da equação:

$$\% \left( \frac{m_{\text{soluto}}}{m_{\text{solução}}} \right) = \frac{m_{\text{soluto}}}{m_{\text{soluto}} + m_{\text{solvente}}} \times 100 \quad (2.1)$$

As soluções utilizadas e respectivas concentrações encontram-se descritas na tabela 2.1.

Tabela 2.1: Soluções utilizadas e respectivas concentrações.

Solução	Concentração
PCL em clorofórmio	10%
PCL em ácido acético	20%
nylon 6,6 em ácido fórmico	20%
PLGA (85:15) em clorofórmio	4%
PLGA (85:15) em THF e DMF (1:1)	10%

### 2.2.2 Montagem experimental

Neste trabalho foram utilizados três sistemas de electrofiação diferentes para a parametrização do processo e produção das matrizes. A diferença entre estes sistemas reside no colector, tendo sido usados três colectores diferentes: o colector plano, o colector cilíndrico e o colector disco.

Os equipamentos comuns aos três sistemas de electrofiação e respectivas especificações encontram-se na tabela 2.2.

Tabela 2.2: Especificações dos equipamentos utilizados na electrofiação.

Equipamento	Especificações
bomba infusora	<i>New Era Pump Systems, Inc.</i>
seringa plástica	<i>B-Braun</i> - 5ml (diâmetro interno = 12,74 mm)
agulha metálica	calibre 23G e 25G
fonte de alta tensão	construída no laboratório GREAT

As agulhas de calibre 23G têm um diâmetro interno de 0,330 mm e as de calibre 25G um diâmetro interno de 0,254 mm. Os três colectores, construídos no laboratório GREAT, serão abordados com maior detalhe de seguida.

#### Sistema de electrofiação com colector plano

O colector plano é formado por uma placa de alumínio quadrada (20 cm × 20 cm) colocada na vertical, uma ligação à terra e dois pequenos motores alimentados por uma fonte de tensão DC. Estes dois motores fornecem à placa movimentos de rotação no plano vertical e de translação, obtendo-se assim uma deposição com uma espessura mais uniforme. Antes da electrofiação, o colector é coberto com folha de alumínio, sendo a deposição das fibras feita sobre esta.

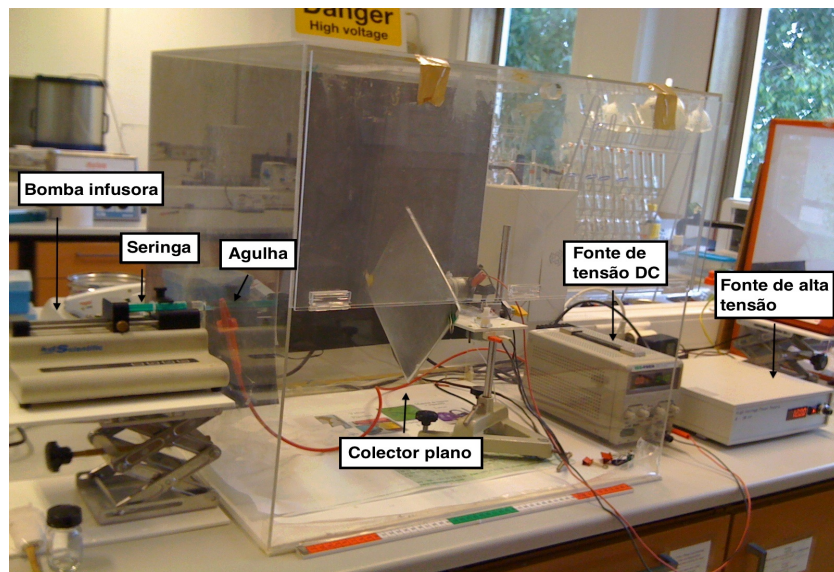


Figura 2.1: Sistema de electrofiação com colector plano.

Na figura 2.1 é possível observar este sistema de electrofiação. As matrizes obtidas num colector com esta geometria são compostas por fibras desalinhadas.

### Sistema de electrofiação com colector cilíndrico

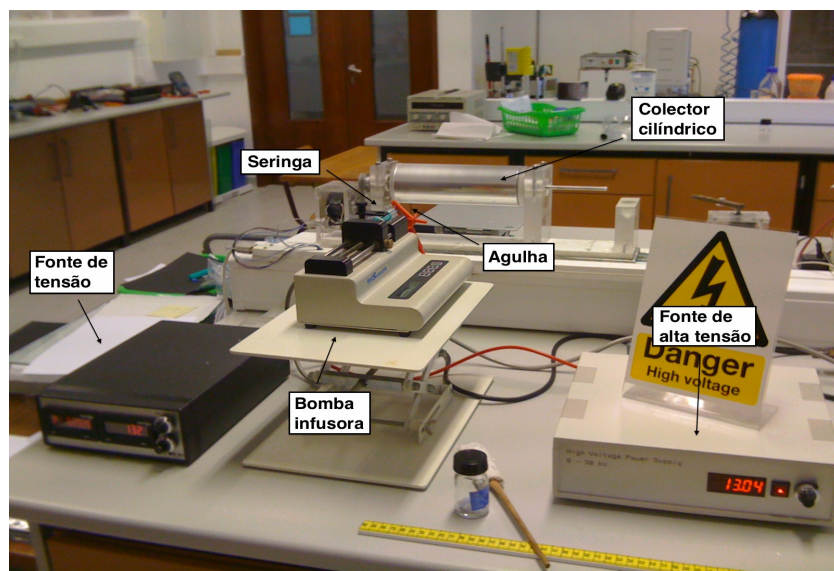


Figura 2.2: Sistema de electrofiação com colector cilíndrico.

O colector cilíndrico é composto por um cilindro, colocado na horizontal, com 22 cm de comprimento e 7 cm de diâmetro preso a um suporte. Este suporte possui a ligação à terra e dois pequenos motores, alimentados por uma fonte de tensão, que fornecem os movimentos de rotação e translação. A fonte de tensão permite controlar a velocidade de rotação do cilindro, podendo variar entre 250 e 4000 rpm. Antes da electrofiação, o colector é coberto com folha de alumínio, sendo a deposição das fibras feita sobre esta.

Na figura 2.2 é possível observar este sistema de electrofiação. A geometria deste colector permite induzir diferentes graus de alinhamento nas fibras ao variar a velocidade de rotação do cilindro.

### Sistema de electrofiação com colector disco

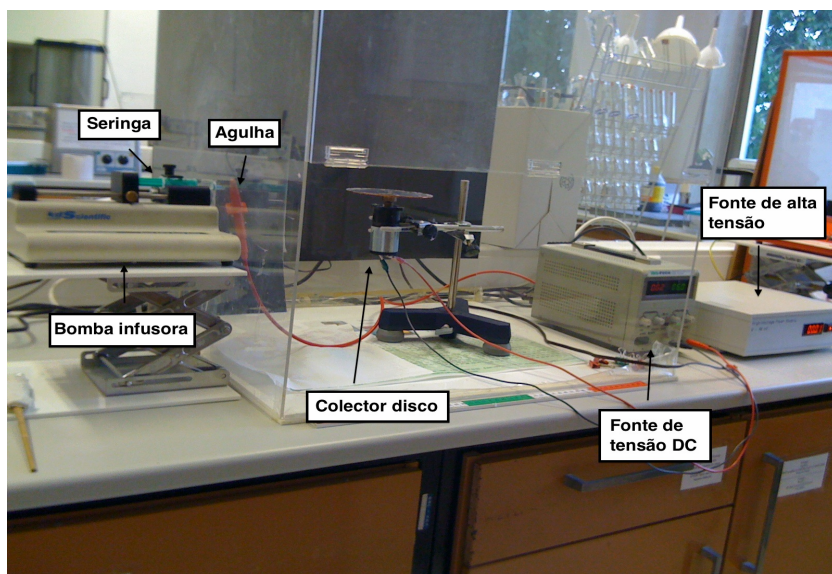


Figura 2.3: Sistema de electrofiação com colector disco.

O colector disco é composto por um disco de plástico, com 12 cm de diâmetro e 2 mm de espessura, colocado sobre um pequeno motor e uma ligação à terra. O motor é alimentado por uma fonte de tensão DC e coloca o disco em rotação. As fibras são depositadas na superfície lateral do disco, tendo esta sido previamente coberta com fita condutora de cobre. O objectivo deste colector é a produção de matrizes com a forma de um fio. Assim, é possível evitar o processo de corte e, consequentemente, a danificação e fragilização das fibras.

Na figura 2.3 é possível observar este sistema de electrofiação.

### 2.2.3 Electrofiação

A electrofiação de todas as soluções obedeceu sempre ao mesmo procedimento, sendo este descrito a seguir. Depois ter sido preparada a solução, esta foi colocada na seringa tendo-se tido o cuidado de eliminar quaisquer bolhas que tenham entrado para o interior da mesma. Uma agulha, cujo calibre varia de acordo com as soluções, foi colocada na ponta da seringa. A seringa foi, então, colocada na bomba infusora, tendo ocorrido a formação de uma gota na ponta da agulha, seguida de uma estabilização do caudal. Após esta estabilização, foi aplicada uma tensão à agulha formando-se assim um jacto.

Foram testados vários parâmetros de produção de modo a otimizar o processo para cada tipo de solução e colector. As deposições feitas durante os testes foram observadas através do microscópio óptico *Nikon Eclipse LV100*, de modo a avaliar a influência dos vários parâmetros na formação das fibras e escolher os adequados para a produção das matrizes. Consideraram-se parâmetros adequados aqueles que produziam fibras finas, com diâmetros uniformes e sem defeitos.

### Solução de PCL em clorofórmio

Esta solução foi electrofiada nos três colectores, tendo sido utilizada uma agulha de calibre 23G. Na tabela 2.3 encontram-se os parâmetros utilizados em cada colector para electrofiar esta solução.

Tabela 2.3: Colectores e parâmetros utilizados para electrofiar a solução de PCL em clorofórmio.

Colector	Parâmetros		
	tensão/ <i>kV</i>	caudal/ <i>ml/h</i>	distância/ <i>cm</i>
plano	12	0,5	10 e 25
cilíndrico	10	0,5	25
disco	12	0,3	15

### Solução de PCL em ácido acético

Para esta solução foi utilizada uma agulha de calibre 23G. A solução foi electrofiada apenas no colector plano. Na tabela 2.4 é possível observar os parâmetros considerados adequados para a electrofiação da solução.

Tabela 2.4: Parâmetros utilizados para electrofiar a solução de PCL em ácido acético.

Colector	Parâmetros		
	tensão( <i>kV</i> )	caudal ( <i>ml/h</i> )	distância ( <i>cm</i> )
plano	8	0,3	10, 15 e 25

### Solução de nylon 6,6 em ácido fórmico

Esta solução foi electrofiada apenas no colector plano com agulha de calibre 25G. Os parâmetros utilizados na electrofiação desta solução encontram-se na tabela 2.5.

Tabela 2.5: Parâmetros utilizados para electrofiar a solução de nylon 6/6 em ácido fórmico.

Colector	Parâmetros		
	tensão( <i>kV</i> )	caudal ( <i>ml/h</i> )	distância ( <i>cm</i> )
plano	20	0,1	8 e 12

### Solução de PLGA (85:15) em clorofórmio

Para electrofiar esta solução utilizou-se apenas o colector plano e uma agulha de calibre 25G. Na tabela 2.6 encontram-se os parâmetros utilizados.

### Solução de PLGA (85:15) em THF e DMF (1:1)

Para electrofiar esta solução no colector plano foi utilizada uma agulha de calibre 25G. Os parâmetros para os quais a electrofiação decorreu encontram-se na tabela 2.7.

Tabela 2.6: Parâmetros utilizados para electrofiar a solução de PLGA em clorofórmio.

Colector	Parâmetros		
	tensão(kV)	caudal (ml/h)	distância (cm)
plano	16	0,2	25

Tabela 2.7: Parâmetros utilizados para electrofiar a solução de PLGA em THF e DMF (1:1).

Colector	Parâmetros		
	tensão(kV)	caudal (ml/h)	distância (cm)
plano	12	0,3	25

## 2.3 Caracterização morfológica das matrizes

### 2.3.1 Microscopia electrónica de varrimento

A morfologia das fibras foi avaliada através da Microscopia Electrónica de Varrimento (SEM). Neste tipo de microscopia, um feixe de electrões é emitido por um filamento de tungsténio e acelerado. Este feixe irradia a amostra dando origem a electrões secundários produzidos pela interação entre o feixe e a amostra. É a detecção destes electrões secundários que permite obter uma imagem de alta resolução.

Para obtenção das imagens no SEM, foram cortadas pequenas amostras das matrizes e colocadas num disco metálico coberto com fita de grafite. Posteriormente, este disco foi coberto com uma camada de ouro-paládio (80:20) com 8 nm de espessura, através da técnica de pulverização catódica. Esta camada permite melhorar o escoamento dos electrões e, conseqüentemente, a qualidade da imagem. O feixe de electrões foi acelerado com uma tensão de 2 kV.

As imagens foram obtidas no microscópio electrónico de varrimento *Zeiss Auriga Crossbeam FIB – SEM* do CENIMAT/I3N, apresentado na figura 2.4.

### 2.3.2 Porosidade

A porosidade ( $P$ ) permite quantificar o espaço vazio no interior da matriz. Por definição, é igual à razão entre o volume vazio e o volume total da amostra, ou seja,

$$P = \frac{\text{volume vazio}}{\text{volume total}} \quad (2.2)$$

Sabendo que, volume vazio = volume total – volume material, obtém-se:

$$P = \frac{\text{volume total} - \text{volume material}}{\text{volume total}} = 1 - \frac{\text{volume material}}{\text{volume total}} \quad (2.3)$$

Tendo em consideração que a equação

$$\text{volume} = \frac{\text{massa}}{\rho} \quad (2.4)$$

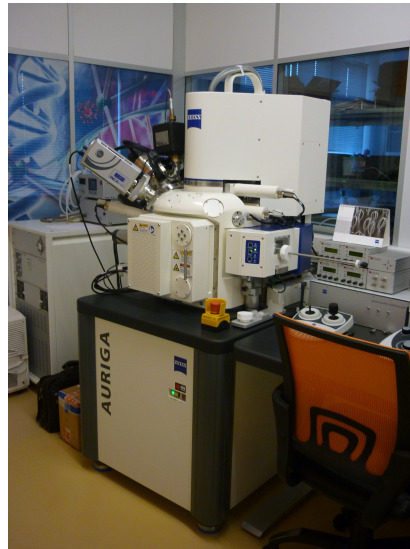


Figura 2.4: Microscópio electrónico de varrimento - *Zeiss Auriga Crossbeam FIB*.

descreve a relação entre o volume e a densidade, e assumindo que massa material = massa total, pois a matriz é constituída por um único polímero, tem-se que a porosidade é dada por:

$$P = 1 - \frac{\frac{\text{massa material}}{\rho_{\text{material}}}}{\frac{\text{massa total}}{\rho_{\text{aparente}}}} = 1 - \frac{\text{massa material} \times \rho_{\text{aparente}}}{\text{massa total} \times \rho_{\text{material}}} = 1 - \frac{\rho_{\text{aparente}}}{\rho_{\text{material}}} \quad (2.5)$$

A densidade da matriz ( $\rho_{\text{aparente}}$ ) é obtida através da determinação do seu volume e massa. A densidade do material que constitui a matriz ( $\rho_{\text{material}}$ ) encontra-se inscrita no frasco que contém o polímero.

Foram determinadas as densidades de três amostras de cada uma das matrizes e com estas determinada a porosidade de cada uma das amostras. A porosidade da matriz é dada pelo valor médio da porosidade das três amostras e respectivo desvio padrão.

### 2.3.3 Diâmetro das fibras

O diâmetro das fibras foi medido através da utilização do software *Image J* nas imagens de SEM de maior ampliação. Através da função *Find Edges* do software, os limites das fibras são detectados e representados, permitindo uma melhor marcação do diâmetro das mesmas. Uma linha perpendicular à fibra é traçada, de bordo a bordo, e o programa determina a distância entre os mesmos. Foram efectuadas 30 medições em cada imagem e com estas calculado o valor médio e respectivo desvio padrão.

## 2.4 Caracterização mecânica das matrizes

### 2.4.1 Ensaios de tracção

As propriedades mecânicas das matrizes foram avaliadas através de ensaios de tracção. Dado que as suturas são um dispositivo médico sujeito a variadíssimas tensões, o que pode originar graves consequências no caso de falha, é bastante importante avaliar o comportamento mecânico das matrizes.

O procedimento neste tipo de ensaios é bastante simples: a amostra é colocada na máquina de tracção e é sujeita a uma deformação uniaxial. À medida que esta deformação é imposta, a tensão a que a amostra fica sujeita também aumenta.

Define-se como tensão,  $\sigma$ , a força aplicada por unidade de área da secção recta da amostra em estudo:

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad (2.6)$$

A deformação,  $\epsilon$ , é uma medida adimensional e define-se como a razão entre a elongação da amostra e o seu comprimento inicial:

$$\epsilon = \frac{\Delta l}{l_0} \quad (2.7)$$

O gráfico da figura 2.5 representa a curva típica de um ensaio de tracção a um polímero.

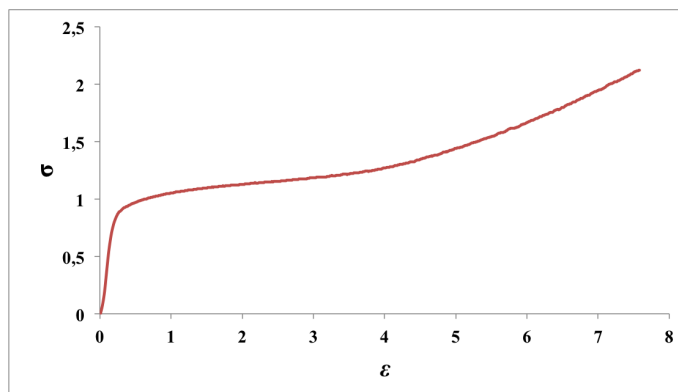


Figura 2.5: Curva típica de um ensaio de tracção.

A zona inicial do gráfico descreve uma resposta quase linear do material à tensão,  $\sigma$ , característica do comportamento elástico do material. Este comportamento é descrito pela Lei de Hooke ( $\sigma = E \times \epsilon$ ) permitindo a determinação da rigidez elástica do material através do módulo de Young,  $E$ , que corresponde ao declive da recta. Com o término da zona linear, é visível uma curva resultante do comportamento plástico do material. A amostra sofre, então, uma deformação permanente, existindo contudo uma ligeira diminuição do seu comprimento após a remoção da carga. Esta diminuição corresponde à zona elástica da deformação.

Os ensaios de tracção foram efectuados numa máquina de tracção, *Rheometric Scientific*, com uma célula de carga de 20 N, controlada através do software “*Minimat*”. Este software regista a força aplicada,  $F$ , em função da elongação,  $\Delta l$ , da amostra. Os dados obtidos foram trabalhados em Excel de modo a obter um gráfico da tensão,  $\sigma$ , em função da deformação,  $\epsilon$ . A partir deste gráfico foi possível obter o módulo de Young para cada uma das amostras, sendo o módulo de Young da matriz dado pela média das amostras e respectivo desvio padrão.

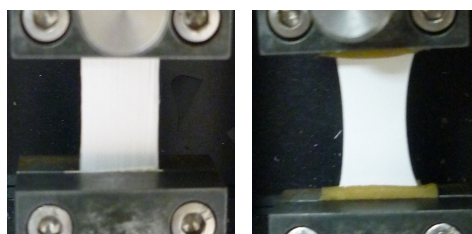




Figura 2.6: Máquina de tracção Rheometric Scientific.

Foram cortadas várias amostras de cada uma das matrizes e medidas as respectivas espessuras usando um micrómetro digital de resolução  $1\text{ }\mu\text{m}$  (*Mitutoyo Corp., Kawasaki, Japan*). As larguras e comprimentos das amostras foram igualmente medidas usando uma craveira digital de resolução  $10\text{ }\mu\text{m}$  (*Mitutoyo Absolute Digimatic*).

Definiu-se como carga máxima a ser aplicada, 20 N. A velocidade do ensaio era, igualmente, programada no software, sendo de 5 mm/min para todas as matrizes de PCL, exceptuando a matriz obtida no colector cilíndrico para a qual foi utilizada uma velocidade de 1,5 mm/min e de 1mm/min para as matrizes de nylon. Esta diferença na escolha de velocidades reside nas diferentes respostas ao traccionamento que as matrizes exibiam, sendo possível observar na figura 2.7 as respostas à tracção de duas matrizes diferentes.



(a) Fibras alinhadas (b) Fibras desalinhadas

Figura 2.7: Ensaio de tracção das matrizes poliméricas.

#### 2.4.2 Calorimetria diferencial de varrimento

A cristalinidade dos polímeros está relacionada com a organização estrutural das suas cadeias poliméricas, podendo esta ser amorfa, semicristalina ou cristalina, caso as cadeias se encontrem desorganizadas, semiorganizadas ou organizadas, respectivamente. O grau de cristalinidade, ou percentagem de cristalização, de um polímero é um dos parâmetros físicos mais importantes na sua caracterização e pode variar consoante o tipo de processamento a que foi sujeito [30].

A calorimetria diferencial de varrimento (DSC) é uma técnica de análise térmica bastante eficaz na caracterização das propriedades físicas de um polímero [31]. Permite obter as temperaturas de fusão e cristalização, assim como as suas entalpias e determinar o ponto de transição vítrea do polímero.



Esta técnica regista a diferença entre a energia calorífica fornecida a uma amostra e um material de referência em função da temperatura, enquanto ambos são sujeitos a um programa de aquecimento controlado, no qual ambos os materiais são mantidos à mesma temperatura ao longo do aquecimento [16]. Os gráficos obtidos fornecem informação sobre os processos exotérmicos (libertação de energia) e endotérmicos (absorção de energia) que ocorrem na amostra, sendo estes associados à cristalização e a mudanças de fase, respectivamente. Um esquema do aparelho utilizado encontra-se na figura 2.8.

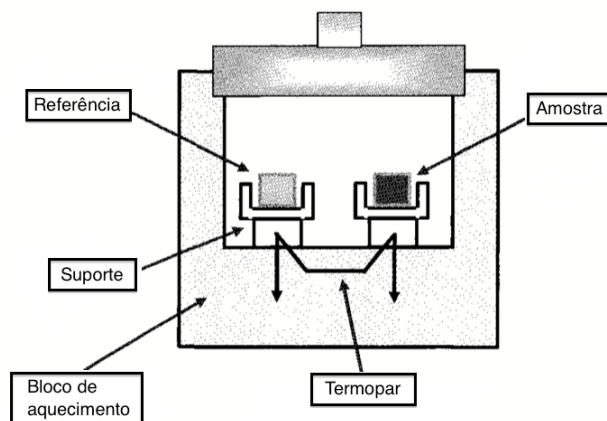


Figura 2.8: Esquema do aparelho de DSC. *Adaptado de [16].*

A determinação do grau de cristalinidade através do DSC consiste em desenhar uma linha arbitrária que une o início do pico correspondente à fusão (pico endotérmico) ao seu final, sendo a entalpia de fusão determinada através da área delimitada.

A entalpia de fusão permite calcular a cristalinidade do polímero através da equação:

$$X_c = \frac{\Delta H_f(T_f)}{\Delta H_f^0(T_f^0)} \times 100 \quad (2.8)$$

onde  $X_c$  é a percentagem de cristalinidade,  $\Delta H_f(T_f)$  é a entalpia de fusão medida no ponto de fusão,  $T_f$ , e  $\Delta H_f^0(T_f^0)$  é a entalpia de fusão do polímero no seu estado totalmente cristalino, isto é, com um grau de cristalinidade de 100% [32, 33]. Este valor é calculado teoricamente, estando referido na literatura.

### 2.4.3 Difracção de raios-x

A difracção de raios-x (DRX) permite determinar o tamanho dos cristalitos presentes nas matrizes produzidas. Tendo em consideração que os polímeros, PCL e nylon 6,6, foram dissolvidos e electrofiados em diversos colectores, poderão existir alterações no seu grau de cristalinidade. Por exemplo, o alinhamento induzido nas fibras pelo colector cilíndrico poderá alterar a estrutura cristalina no polímero ao alinhar as cadeias poliméricas ao longo da direcção em que são recolhidas no colector. A alteração da geometria do polímero de grânulos para fibras também poderá influenciar a organização das cadeias poliméricas.

Esta técnica consiste na emissão de um feixe de raios-x, cujo comprimento de onda é da ordem de grandeza das distâncias interatómicas, que colide com a amostra à medida que esta gira lentamente.

Como resultado desta colisão, os raios-x são difractados e ao atingirem o detector originam picos cuja intensidade é proporcional à intensidade do raio-x. O aparelho constrói um gráfico da intensidade em função do ângulo de incidência.

A análise de DRX foi realizada num difractómetro (*PANalytical X'PERT PRO*), cujos raios-x foram gerados a partir de uma ampola de cobre, sob um potencial de aceleração de 45 kV e um feixe de corrente de 40 mA. O comprimento de onda dos raios-x utilizados foi de 1,541 Å.

O tamanho do cristalito de cada uma das matrizes produzidas é determinado através da fórmula de *Scherrer*:

$$L_{hkl} = \frac{K \times \lambda}{\beta \times \cos \theta} \quad (2.9)$$

em que  $L_{hkl}$  é o tamanho do cristalito na direcção perpendicular ao plano cristalográfico  $hkl$ ,  $K$  é uma constante de valor 0,9,  $\lambda$  é o comprimento de onda do raio-x,  $\beta$  é a largura a meia altura do pico (FWHM) e  $\theta$  é o ângulo de Bragg [34, 35].

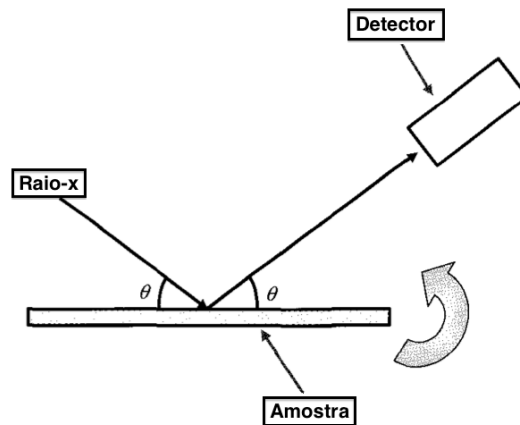


Figura 2.9: Esquema do DRX. Adaptado de [16].

## 2.5 Produção dos fios

A produção dos fios teve como objectivo a sua posterior utilização em testes *in-vivo*. Para a obtenção dos fios foram escolhidas duas matrizes, uma obtida a partir do nylon e outra obtida a partir de PCL, de modo a avaliar a facilidade de manuseamento dos fios por parte do cirurgião e comparar as reacções dos tecidos aos diferentes materiais utilizados.

Os critérios usados na escolha das matrizes residem na estabilidade da sua produção, facilidade de manuseamento e nas propriedades mecânicas demonstradas quando sujeitas aos ensaios de tracção. As duas matrizes escolhidas foram produzidas no colector plano e encontram-se na tabela 2.8.

Para a obtenção dos fios, foi necessário utilizar um instrumento de corte com duas lâminas, capaz de efectuar cortes direitos e paralelos entre si sem danificar muito as fibras. Utilizou-se um x-ato de lâminas circulares, sendo a distância entre as duas lâminas determinada pelo número de discos de cartolina colocados entre as lâminas. A alteração do número de discos permite variar o calibre dos fios produzidos.

Tabela 2.8: Matrizes utilizadas para a produção de fios.

Polímero	Solvente	Parâmetros			Designação
		tensão (kV)	caudal (ml/h)	distância (cm)	
PCL	ácido acético	8	0,3	15	PCL20-p-15
nylon 6,6	ácido fórmico	20	0,1	12	nyl20-p-12



Figura 2.10: X-ato de lâminas circulares.

Vários fios de cada uma das matrizes foram cortados e sujeitos a uma deformação com o intuito de serem alongados. Após esta deformação, os fios ficaram com uma secção elíptica. O seu comprimento foi determinado com recurso a uma régua, e a largura e espessura através da utilização do microscópio óptico e do software *Image J*. Os fios foram colocados na vertical, de modo a ser visível a sua secção elíptica no microscópio e através do software *Image J* foram calculadas as larguras e espessuras dos fios.

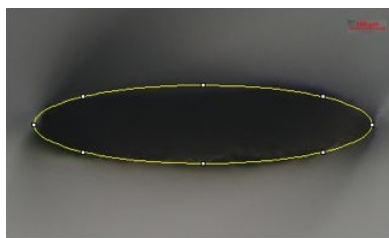


Figura 2.11: Imagem de microscopia óptica da secção elíptica do fio.

Para determinar o calibre dos fios produzidos, foi necessário calcular a área de secção de cada um dos fios. Para tal recorreu-se à equação

$$A = \pi \times a \times b \quad (2.10)$$

sendo que  $A$  representa a área da elipse,  $a$  corresponde a metade do maior eixo da elipse e  $b$  a metade do menor eixo.

## Capítulo 3

# Apresentação e discussão de resultados

### 3.1 Produção das matrizes

Anteriormente à produção das matrizes, foi efectuado um estudo dos parâmetros de optimização do processo de electrofição para cada solução e para cada colector. O conjunto de parâmetros escolhidos permitiu obter um processo estável e dar origem a fibras finas, de diâmetros regulares e sem contas.

Sempre que a estabilidade do processo assim o permitia, eram produzidas matrizes para diferentes distâncias entre a agulha e o colector, devido à influência deste parâmetro na ligação entre as fibras, alterando assim o seu comportamento mecânico.

#### 3.1.1 Matrizes de PCL

Foram utilizados dois solventes com diferentes taxas de evaporação para a obtenção de matrizes de PCL, o clorofórmio e o ácido acético. Esta diferença nas taxas de evaporação provoca alterações morfológicas nas matrizes que poderão ser responsáveis por variações nas suas propriedades mecânicas.

As concentrações utilizadas foram 10% e 20% no clorofórmio e no ácido acético, respectivamente. Estudos feitos, anteriormente, pelo grupo demonstraram que para estas concentrações são produzidas fibras finas e sem defeitos.

#### Solvente clorofórmio

Atendendo à importância do desempenho mecânico das suturas, esta solução foi electrofiada em três colectores diferentes, permitindo assim realizar uma comparação das propriedades mecânicas das matrizes. Foram efectuadas variações da tensão, distância e caudal.

### Colector plano

#### *Variação da tensão*

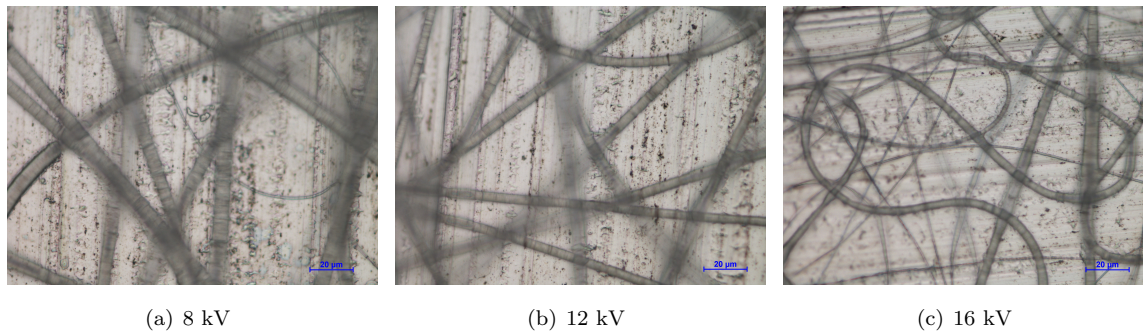


Figura 3.1: Imagens de microscopia óptica de deposições de PCL em clorofórmio com os parâmetros: distância de 25 cm e caudal de 0,5 ml/h. (ampliação 500x)

#### *Variação do caudal*

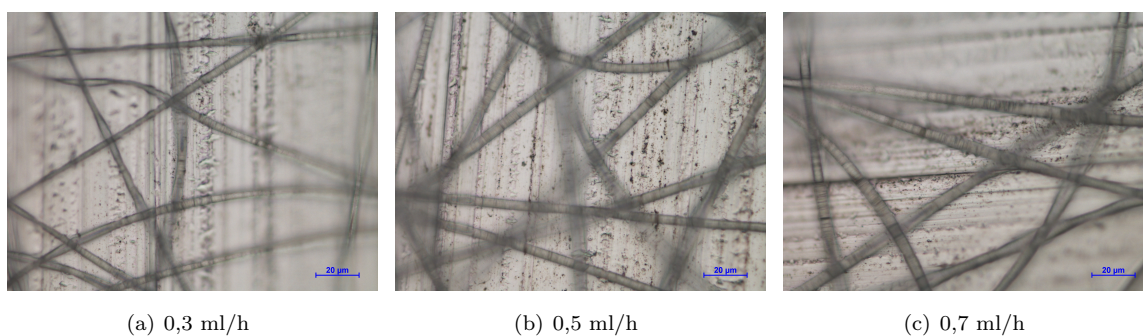


Figura 3.2: Imagens de microscopia óptica de deposições de PCL em clorofórmio com os parâmetros: distância de 25 cm e tensão de 12 kV. (ampliação 500x)

#### *Variação da distância*

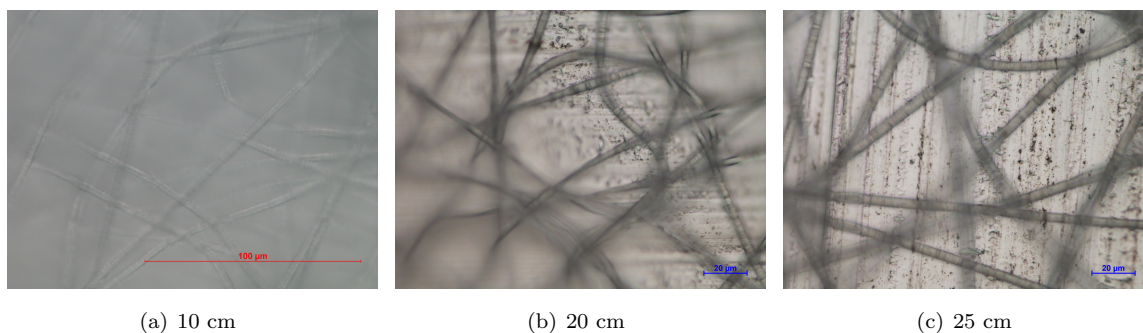


Figura 3.3: Imagens de microscopia óptica de deposições de PCL em clorofórmio com os parâmetros: distância de 25 cm e caudal de 0,5 ml/h. (ampliação 500x)



Para tensões elevadas (16 kV), o processo torna-se bastante instável e a deposição obtida é irregular, uma vez que as fibras possuem diâmetros variáveis e contas. Fixou-se como tensão ideal os 12 kV, pois a electrofiação é estável e as fibras produzidas são mais finas e com diâmetros regulares.

É possível observar nas imagens de microscopia óptica que com o aumento de caudal, aumenta o diâmetro das fibras. Contudo, para caudais baixos (0,3 ml/h) notam-se variações no diâmetro ao longo de todo o comprimento da fibra, sendo que tal irregularidade pode comprometer o comportamento mecânico da matriz. Foi definido como caudal ideal 0,5 ml/h.

Foram utilizadas duas distâncias diferentes (10 e 25 cm) para produzir as matrizes, de modo a poder inferir a relevância da distância no seu comportamento mecânico. Com a diminuição da distância, pretende-se aumentar os pontos de fusão entre as fibras.

### Colector cilíndrico

#### *Variação da tensão*

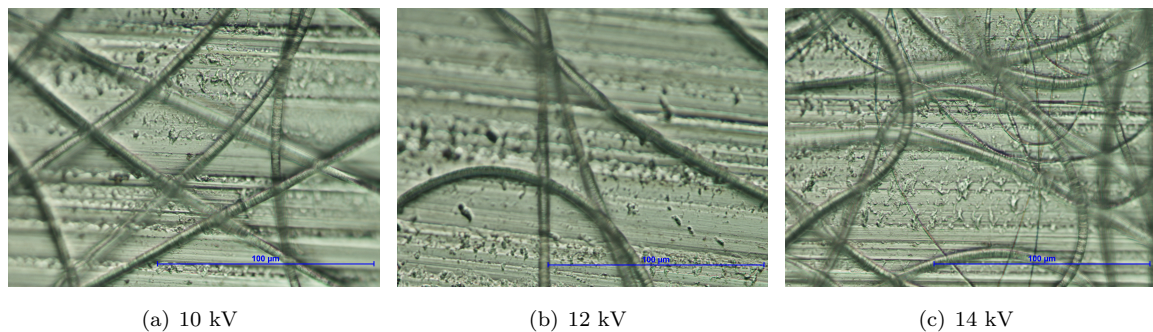


Figura 3.4: Imagens de microscopia óptica de deposições de PCL em clorofórmio com os parâmetros: distância de 25 cm, caudal de 0,5 ml/h e 0 rpm. (ampliação 500x)

#### *Variação do caudal*

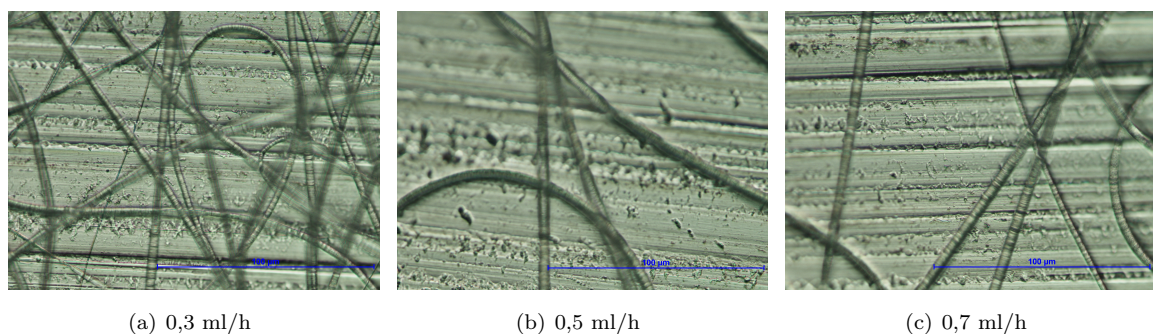


Figura 3.5: Imagens de microscopia óptica de deposições de PCL em clorofórmio com os parâmetros: distância de 25 cm, tensão de 12 kV e 0 rpm. (ampliação 500x)

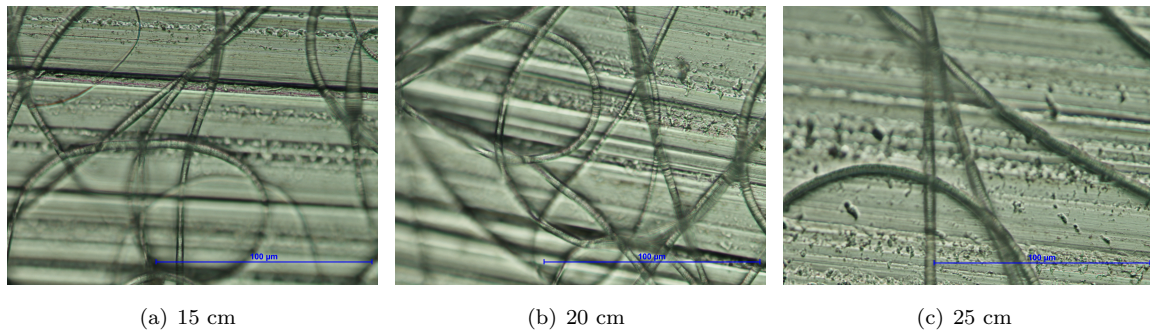
*Variação da distância*

Figura 3.6: Imagens de microscopia óptica de deposições de PCL em clorofórmio com os parâmetros: tensão de 12 kV, caudal de 0,5 ml/h e 0 rpm. (ampliação 500x)

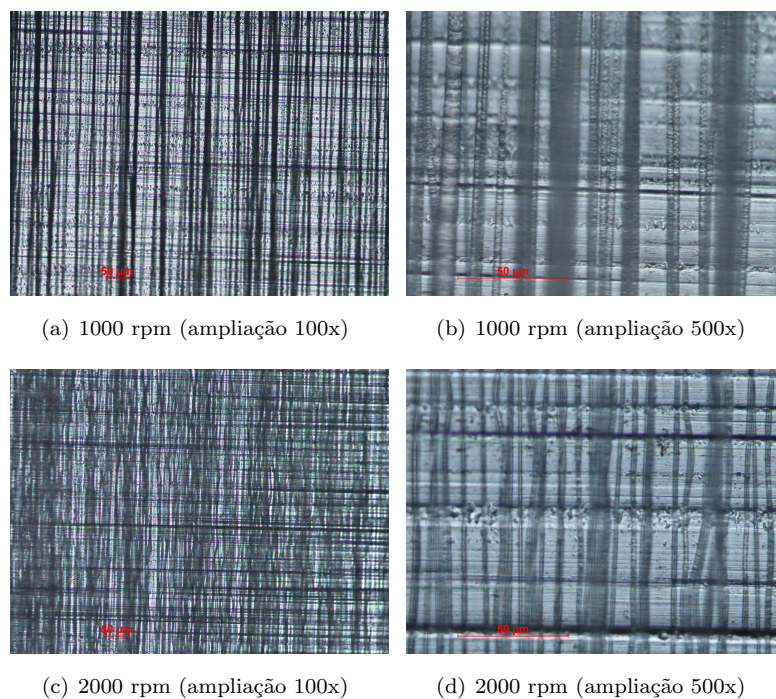
*Variação da velocidade de rotação*

Figura 3.7: Imagens de microscopia óptica de fibras de PCL em clorofórmio com os parâmetros: tensão de 12 kV, caudal de 0,5 ml/h e distância de 25 cm.

A electrofiação torna-se mais estável para tensões mais baixas (10 kV) e é também para estas tensões que se formam fibras com diâmetros mais regulares. Considerou-se 10 kV como a tensão ótima para a produção das matrizes.

Relativamente à variação do caudal, os melhores resultados são obtidos para 0,5 ml/h, sendo que para caudais superiores o diâmetro aumenta e para caudais inferiores o diâmetro torna-se irregular. Para distâncias reduzidas (15 e 20 cm), existe uma variação no diâmetro das fibras sendo visíveis umas mais finas e outras mais grossas. Definiu-se a distância de 25 cm como a melhor para a produção das

matrizes.

O melhor alinhamento das fibras ocorre para uma velocidade de rotação de 2000 rpm, apesar de serem visíveis algumas fibras não tão alinhadas na figura 3.7 d). Este ligeiro desalinhamento deve-se à maior quantidade de fibras depositadas, quando em comparação com as 1000 rpm, facilmente visível na ampliação de 100x.

### Colector disco

#### *Variação da tensão*

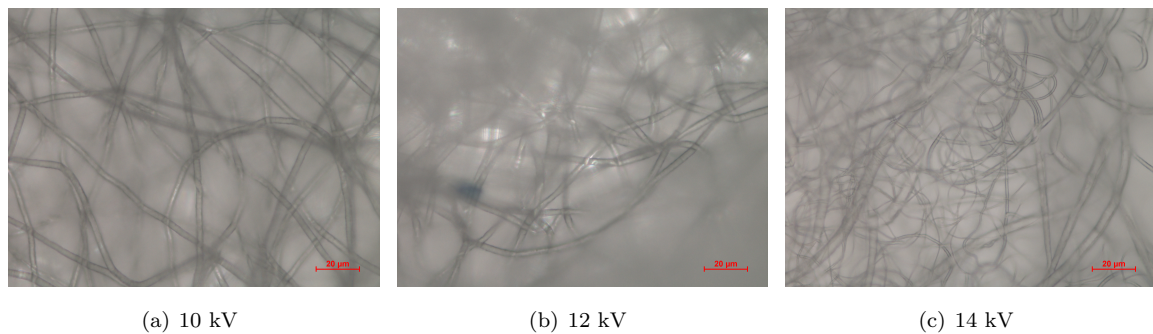


Figura 3.8: Imagens de microscopia óptica de deposições de PCL em clorofórmio com os parâmetros: distância de 10 cm e caudal de 0,3 ml/h. (ampliação 500x)

#### *Variação do caudal*

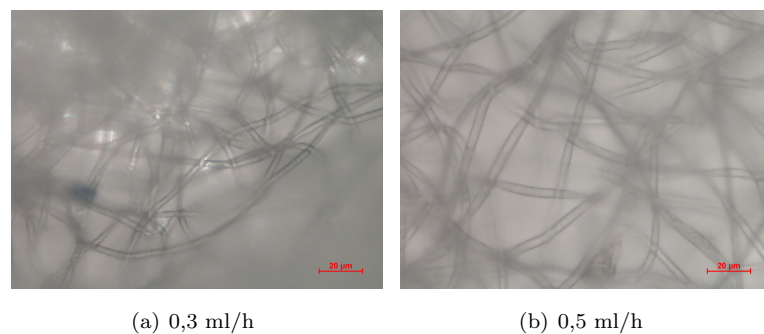


Figura 3.9: Imagens de microscopia óptica de deposições de PCL em clorofórmio com os parâmetros: distância de 10 cm e tensão de 12 kV. (ampliação 500x)

As deposições são espessas para facilitar a sua remoção da superfície lateral do disco. Contudo, esta espessura dificulta a sua observação no microscópio óptico. A velocidade de rotação do disco foi mantida o mais baixo possível, sensivelmente 1 rpm, de modo a evitar induzir alinhamento nas fibras.

Uma tensão de 12 kV foi escolhida para a produção das matrizes devido à estabilidade do processo e obtenção de fibras com diâmetros constantes.

Para caudais mais elevados o processo torna-se instável, ao ser mais difícil controlar a trajectória do jacto de modo a que este atinja a superfície lateral do disco. Desta forma, definiu-se um caudal de 0,3 ml/h.



### *Variação da distância*

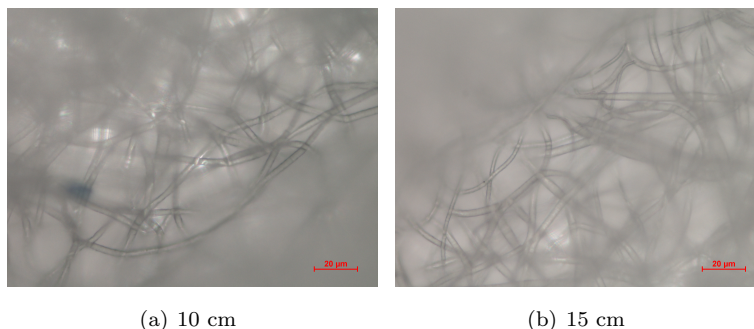


Figura 3.10: Imagens de microscopia óptica de deposições de PCL em clorofórmio com os parâmetros: tensão de 12 kV e caudal de 0,3 ml/h. (ampliação 500x)

A escolha de 15 cm como distância entre a agulha e a superfície lateral do disco deve-se apenas à estabilidade do processo, sendo este mais estável para a distância escolhida. Para os 10 cm apresentados na figura 3.10 o jacto oscilava entre a superfície lateral do disco e a ligação à terra, não permitindo obter um fio. Esta ocorrência piorava para distâncias superiores a 15 cm.

### **Solvente ácido acético**

A solução foi electrofiada apenas no colector plano, tendo sido efectuadas variações da tensão, caudal e distância.

### *Variação da tensão*

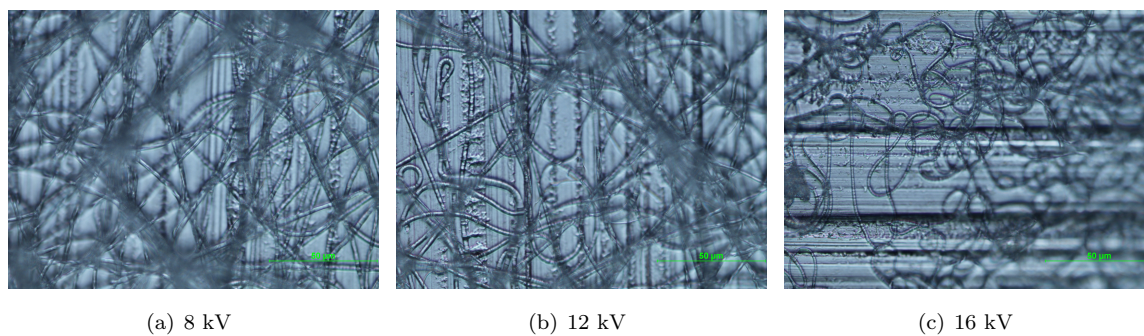


Figura 3.11: Imagens de microscopia óptica de deposições de PCL em ácido acético, com os parâmetros: distância de 20 cm e caudal de 0,3 ml/h. (ampliação 500x)

Como é possível observar na figura 3.11, com o aumento da tensão os diâmetros tornam-se irregulares e ocorre a formação de defeitos. São visíveis aglomerados e círculos nas fibras. Para uma tensão de 8 kV é possível obter fibras de diâmetros regulares, assim como um processo de electrofiação mais estável.

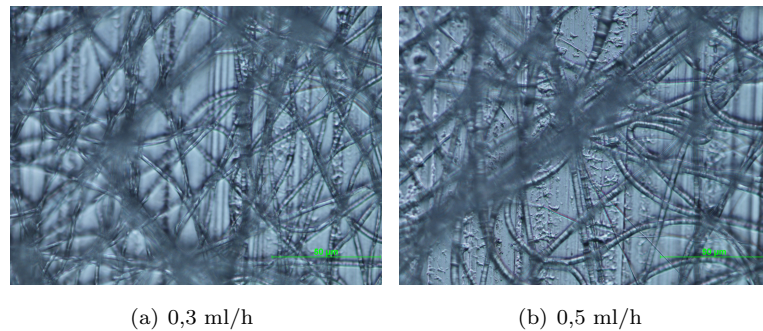
*Variação do caudal*

Figura 3.12: Imagens de microscopia óptica de deposições de PCL em ácido acético com os parâmetros: distância de 20 cm e tensão de 8 kV. (ampliação 500x)

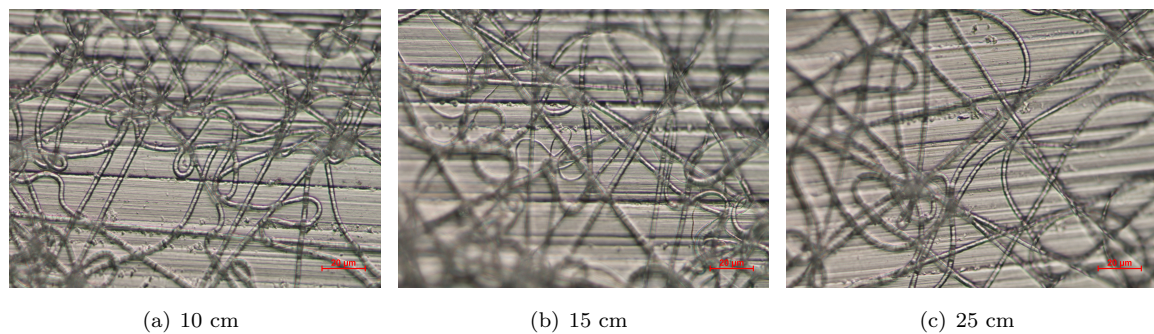
*Variação da distância*

Figura 3.13: Imagens de microscopia óptica de deposições de PCL em ácido acético com os parâmetros: tensão de 8 kV e caudal de 0,3 ml/h. (ampliação 500x)

Na figura 3.12 é visível que com o aumento do caudal também o diâmetro das fibras aumenta. Tendo em consideração a preferência por fibras finas, a escolha recaiu sobre o caudal de 0,3 ml/h para a produção das matrizes. Para este caudal são obtidas fibras sem defeitos e o processo é estável.

As três distâncias para as quais foram produzidas matrizes encontram-se apresentadas na figura 3.13. Esta variação permite determinar possíveis alterações nas propriedades mecânicas das matrizes originadas pela distância.

### 3.1.2 Matrizes de nylon

Inicialmente, foi feito um estudo da concentração adequada para electrofiar esta solução. Novamente, o objectivo passa pela obtenção de fibras finas, com diâmetros regulares e sem contas nem imperfeições.

Na figura 3.14, é possível observar que para a concentração de 10% não existe a formação de fibras, mas sim de gotas. A concentração de 25% produz fibras, contudo estas possuem diâmetros irregulares. Fixou-se, então, a concentração de 20% como a ideal para a produção das matrizes, visto



originar fibras finas e perfeitas. Para esta concentração foram estudados os parâmetros de otimização do processo para o colector plano.

#### *Variação da concentração*

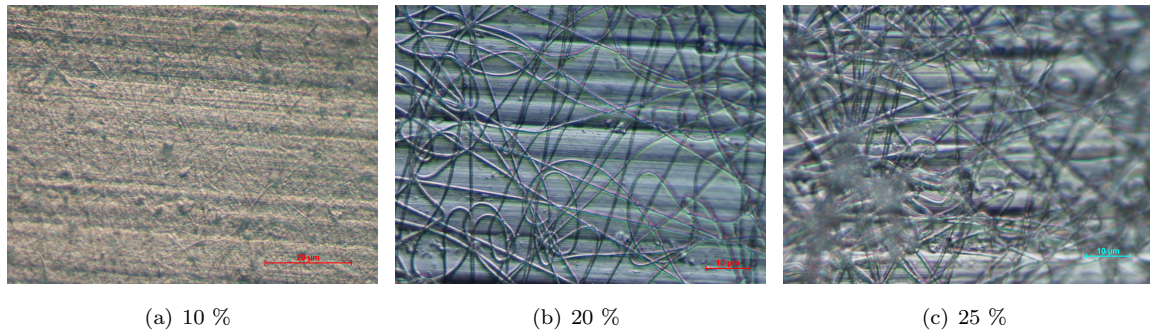


Figura 3.14: Imagens de microscopia óptica de deposições de nylon em ácido fórmico para diferentes concentrações. (ampliação 1000x)

#### *Variação da tensão*

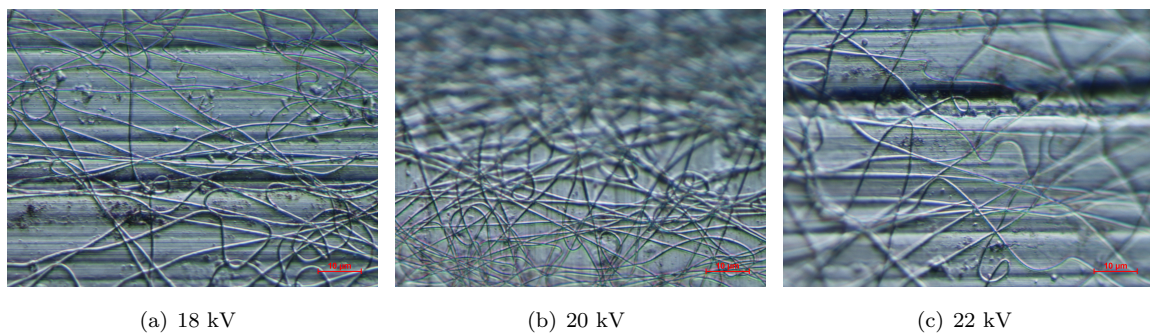


Figura 3.15: Imagens de microscopia óptica de deposições de nylon em ácido fórmico com os parâmetros: distância de 10 cm e caudal de 0,1ml/h. (ampliação 1000x)

#### *Variação da distância*

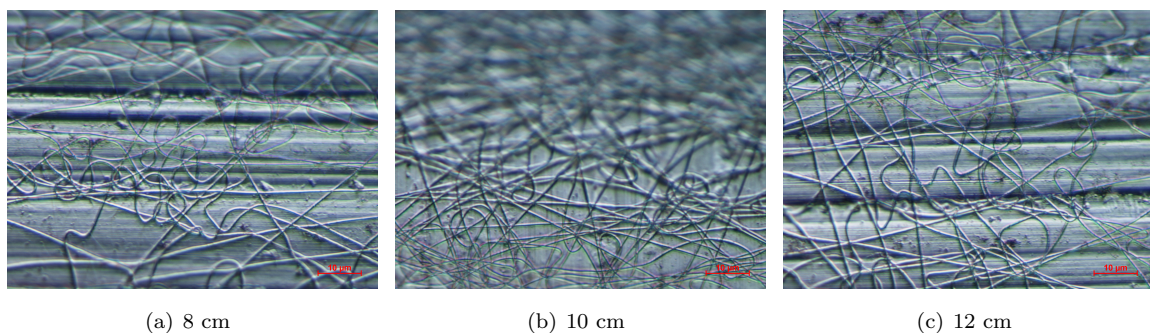


Figura 3.16: Imagens de microscopia óptica de deposições de nylon em ácido fórmico com os parâmetros: tensão de 20 kV e caudal de 0,1 ml/h. (ampliação 1000x)

Para tensões abaixo dos 20 kV o processo de electrofiação torna-se instável com acumulação de solução na ponta da agulha e projeção de gotas para o colector, como é visível na figura 3.15. Para uma tensão de 20 kV são obtidas fibras perfeitas, tendo por isso esta sido definida como tensão ideal.

O caudal 0,1 ml/h foi o único a ser utilizado, pois para caudais superiores o processo tornava-se instável com grandes acumulações de solução na ponta da agulha. Estas acumulações impediam a formação de fibras, interrompendo o processo.

As duas distâncias escolhidas, 8 e 12 cm, devem-se também a limitações na instabilidade do processo. Não era possível diminuir mais a distância pois ocorriam descargas devido à proximidade entre a agulha e o colector. Para distâncias superiores, não ocorria a formação de fibras pois a tensão de 20 kV não era suficiente para estirar a fibra de modo a que esta atingisse o colector.

### 3.1.3 Matrizes de PLGA

Para a produção das matrizes de PLGA foram utilizadas duas soluções: PLGA dissolvido em clorofórmio e PLGA dissolvido em THF e DMF na proporção (1:1). A utilização de diferentes soluções deveu-se a dificuldades encontradas na electrofiação da primeira solução, sendo necessária uma troca de solventes. Ambas as soluções foram electrofiadas exclusivamente no colector plano.

Atendendo às contrariedades que ocorreram na produção destas matrizes, apresenta-se apenas um estudo sumário de ambas as soluções, referindo o porquê de não ter sido possível caracterizar as matrizes.

#### Solvente clorofórmio

Foi necessário efectuar um estudo prévio da concentração ideal para electrofiar a solução de PLGA. Inicialmente, foi feita uma solução de concentração 10%, contudo esta era de tal modo viscosa que não foi possível colocá-la na seringa. A concentração foi, então, reduzida para 6%, mas para esta concentração as fibras apresentavam contas, sendo necessária uma nova redução para 4%. Para esta concentração a presença de contas diminuiu significativamente, o que pode ficar a dever-se a um maior estiramento das fibras possibilitado pela diminuição da viscosidade.

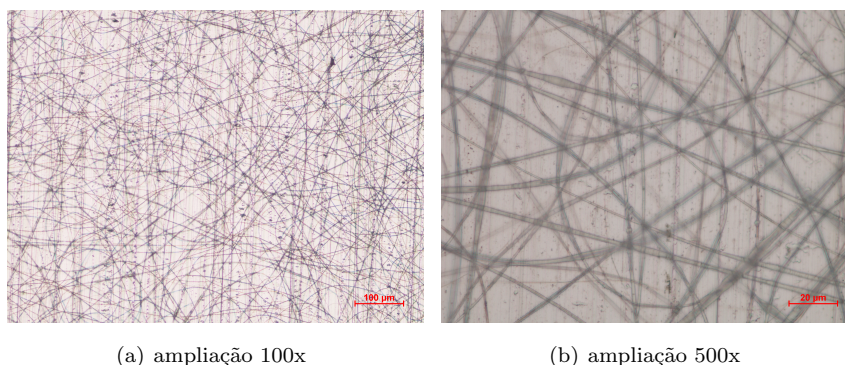


Figura 3.17: Imagens de microscopia óptica de deposições de PLGA dissolvido em clorofórmio com os parâmetros: tensão de 16 kV, caudal de 0,2 ml/h e distância de 25 cm.

Após ter sido definida uma concentração de 4% para a produção da matriz, foi feito um estudo da parametrização ideal para obtenção de fibras finas e com diâmetros regulares. Os parâmetros escolhidos foram: tensão de 16 kV, caudal de 0,2 ml/h e distância de 25 cm. As fibras obtidas para estes parâmetros são apresentadas na figura 3.17. Na ampliação de 100x é possível observar uma distribuição homogénea das fibras no colector e na ampliação de 500x é possível observar que as fibras são finas e não apresentam contos. Enquanto que para o estudo da parametrização são feitas deposições de 5 minutos, de modo a obter uma fina camada de fibras que seja visível no microscópio óptico, para a produção da matriz são necessárias cerca de 10 horas para se obter uma espessura considerável.

Aquando da produção da matriz, tratando-se de uma deposição mais demorada, foi possível observar que a solução secava na ponta da agulha interrompendo o processo. Uma nova variação de parâmetros foi feita com o objectivo de evitar a acumulação, mas esta persistia. O processo não era, então, estável o suficiente para permitir a produção da matriz. É possível que esta acumulação se deva à baixa condutividade e elevada taxa de evaporação do clorofórmio. Como não é capaz de transportar um elevado número de cargas, devido à sua baixa condutividade, não consegue vencer a tensão superficial da solução, ocorrendo a formação de gota na ponta da agulha. O campo eléctrico não é suficientemente eficaz a extrair a solução e a evaporação do solvente causa a formação de uma película em torno da solução, dando origem à formação de uma gota na ponta da agulha e à interrupção do processo.

### Solvente THF e DMF (1:1)

A concentração definida para a produção desta solução foi de 10%. Tanto a concentração, como a proporção utilizada dos dois solventes, foi escolhida com base na literatura, onde era referido que estes permitiam a electrofiação [36]. Não foi feito nenhum estudo adicional destes parâmetros.

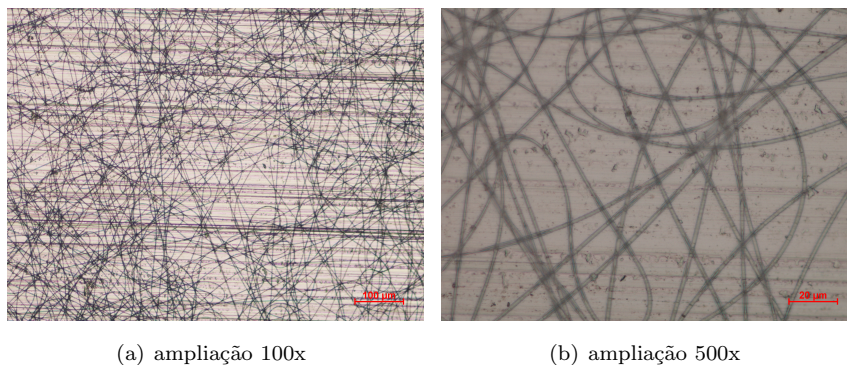


Figura 3.18: Imagens de microscopia óptica de deposições de PLGA dissolvido em THF e DMF (1:1) com os parâmetros: tensão de 12 kV, caudal de 0,3 ml/h e distância de 25 cm.

O estudo da parametrização permitiu definir como parâmetros ideais os seguintes: tensão de 12 kV, caudal de 0,3 ml/h e distância de 25 cm. As fibras produzidas para estes parâmetros são apresentadas na figura 3.18. As fibras são perfeitas, não exibindo qualquer tipo de defeito, e com um diâmetro constante. Verificou-se, também, a estabilidade do processo através de deposições mais longas, de modo a garantir que a solução não acumulava na ponta da agulha. O processo era estável

e procedeu-se, então, à produção da matriz.

A produção da matriz decorreu sem qualquer tipo de problema. Não existiu acumulação da solução na agulha, nem ocorreram projecções da solução no colector. Contudo, quando a matriz foi retirada do colector, era possível observar que as fibras se soltavam ao toque, sugerindo uma total ausência de coesão entre as mesmas. Foi retirada uma amostra da matriz para observar o seu comportamento ao ser traccionada. Quando a mínima tensão era aplicada à amostra, esta desfazia-se demonstrando não ter qualquer tipo de resistência mecânica. Uma possível explicação para este tipo de comportamento é a taxa de evaporação do solvente, que no caso do THF é bastante elevada. O solvente poderá ter evaporado demasiado depressa, fazendo com a fibra estivesse completamente seca quando atingiu o colector e impedindo, assim, a obtenção de uma estrutura coesa.

Após todo o estudo da parametrização efectuado, foram produzidas e caracterizadas com sucesso nove matrizes, sete de PCL e duas de nylon. A tabela 3.1 sumariza as matrizes produzidas, referindo os solventes e colectores utilizados assim como a sua distância de produção. É atribuída uma designação a cada uma das matrizes, de modo a simplificar a sua referência ao longo do trabalho. Esta designação começa por referir o polímero utilizado, PCL ou nylon, seguindo-se depois a concentração utilizada pois, relativamente ao PCL, 10% correspondem ao solvente clorofórmio e 20% correspondem ao solvente ácido acético. Em seguida é referido o colector utilizado, plano, cilíndrico ou disco, acabando com a distância a que a matriz foi produzida.

Tabela 3.1: Matrizes produzidas e respectivas designações.

Polímero	Solvente	Colector	Distância (cm)	Designação
PCL	clorofórmio	plano	10	PCL10-p-10
		plano	25	PCL10-p-25
		cilíndrico	25	PCL10-c-25
		disco	15	PCL10-d-15
PCL	ácido acético	plano	10	PCL20-p-10
			15	PCL20-p-15
			25	PCL20-p-25
nylon	ácido fórmico	plano	12	Nyl20-p-12
			8	Nyl20-p-8



## 3.2 Caracterização morfológica das matrizes

As várias matrizes de PCL e nylon foram caracterizadas morfológicamente através da observação das fibras por microscopia electrónica de varrimento, cálculo da porosidade e determinação do diâmetro médio das fibras.

### 3.2.1 Microscopia electrónica de varrimento

As imagens obtidas através de microscopia electrónica de varrimento permitiram observar as fibras com maior pormenor, sendo possível concluir que estas não apresentam qualquer tipo de defeitos. A presença destes defeitos poderia comprometer o desempenho mecânico das matrizes.

#### Matrizes de PCL

Por uma questão de simplicidade na análise da morfologia das fibras de PCL, esta encontra-se dividida em duas partes diferentes, cada uma correspondendo ao solvente utilizado. Tal divisão advém do efeito exercido pelo solvente nas fibras, do qual resultam morfologias diferentes.

#### Solvente clorofórmio

Atendendo à utilização de três colectores diferentes para electrofiar esta solução, é feita uma primeira análise às fibras obtidas em cada colector individualmente, passando-se em seguida para uma comparação entre os três.

#### *Colector plano*

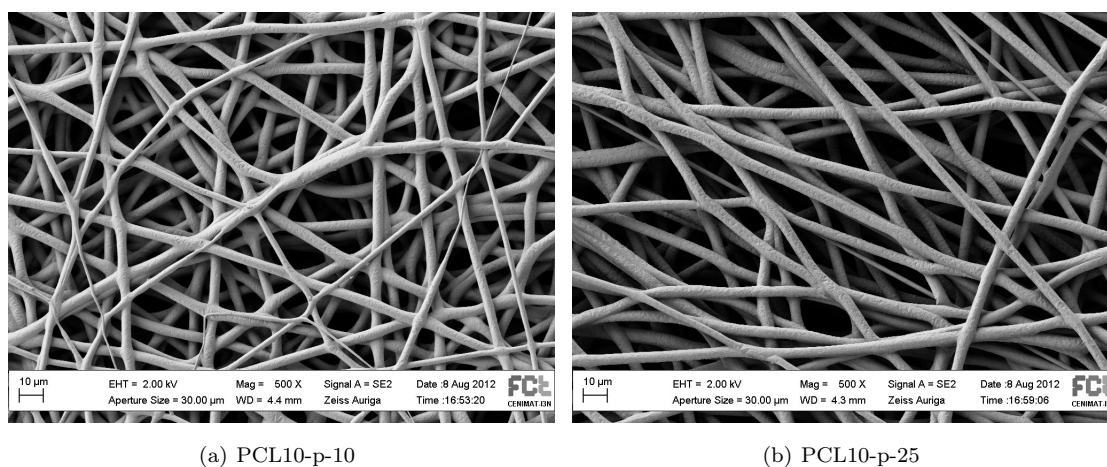


Figura 3.19: Imagens de SEM das matrizes PCL10-p-10 e PCL10-p-25 com os parâmetros: tensão de 12 kV, caudal de 0,5 ml/h e distância de 10 e 25 cm, respectivamente. (ampliação 500x)

A figura 3.19 ilustra as fibras das matrizes de PCL obtidas para 10 e 25 cm. As fibras obtidas para a distância de 10 cm exibem vários pontos de fusão entre si, sendo estes em número claramente superior em comparação com as fibras obtidas para 25 cm. Tal facto encontra-se de acordo com a literatura que refere um aumento do número de pontos de fusão para distâncias menores, visto que existe uma maior quantidade de solvente nas fibras quando estas atingem o colector [28].

#### *Colector cilíndrico*

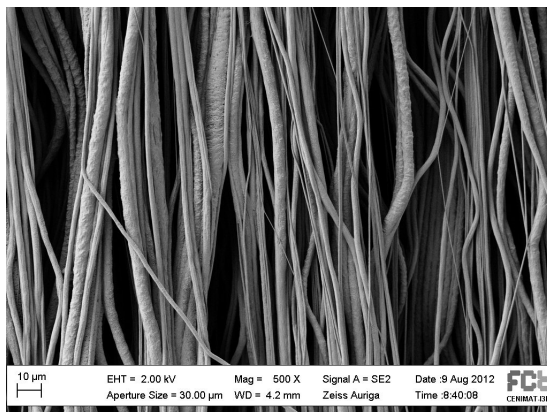


Figura 3.20: Imagem de SEM da matriz PCL10-c-25 com os parâmetros: tensão de 10kV, caudal de 0,5 ml/h, distância de 25 cm e velocidade de rotação de 2000 rpm (ampliação 500x).

Como é possível verificar na figura 3.20, as fibras obtidas no colector cilíndrico encontram-se totalmente alinhadas. Observa-se, ainda, que não existe fusão entre as fibras, tornando-se assim uma estrutura não coesa.

#### *Colector disco*

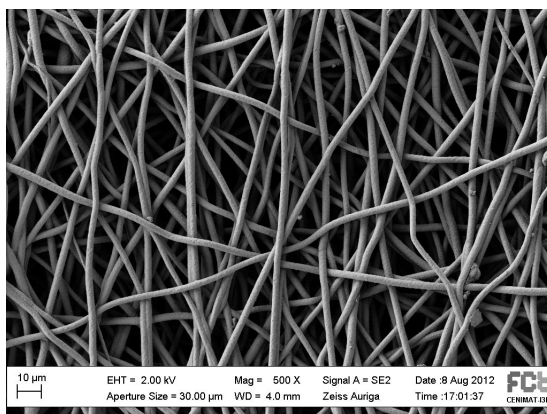


Figura 3.21: Imagem de SEM da matriz de PCL10-d-15 com os parâmetros: tensão de 12 kV, caudal de 0,3 ml/h e distância de 15 cm (ampliação 500x).

Pela observação da figura 3.21, é fácil verificar a uniformidade nos diâmetros das fibras. A imagem apresenta, também, um ligeiro alinhamento das fibras. Este pode ser explicado pelo efeito concentrador do campo eléctrico e pelo movimento de rotação que o disco exibiu durante a deposição



das fibras. O campo eléctrico foca as fibras na direcção perpendicular à periferia (vertical), mas não na horizontal. A velocidade de rotação, apesar de bastante baixa, foi suficiente para induzir alinhamento nas fibras.

Relativamente à comparação entre colectores, é possível afirmar que a morfologia das fibras é afectada não só pelos parâmetros do processo de electrofiação, mas também pela geometria do colector, facto evidenciado pelas imagens acima apresentadas e analisadas.

### Solvente ácido acético

Na produção destas matrizes foi apenas utilizado o colector plano, tendo sido obtidas três matrizes cuja única diferença de produção reside na distância existente entre a agulha e o colector.

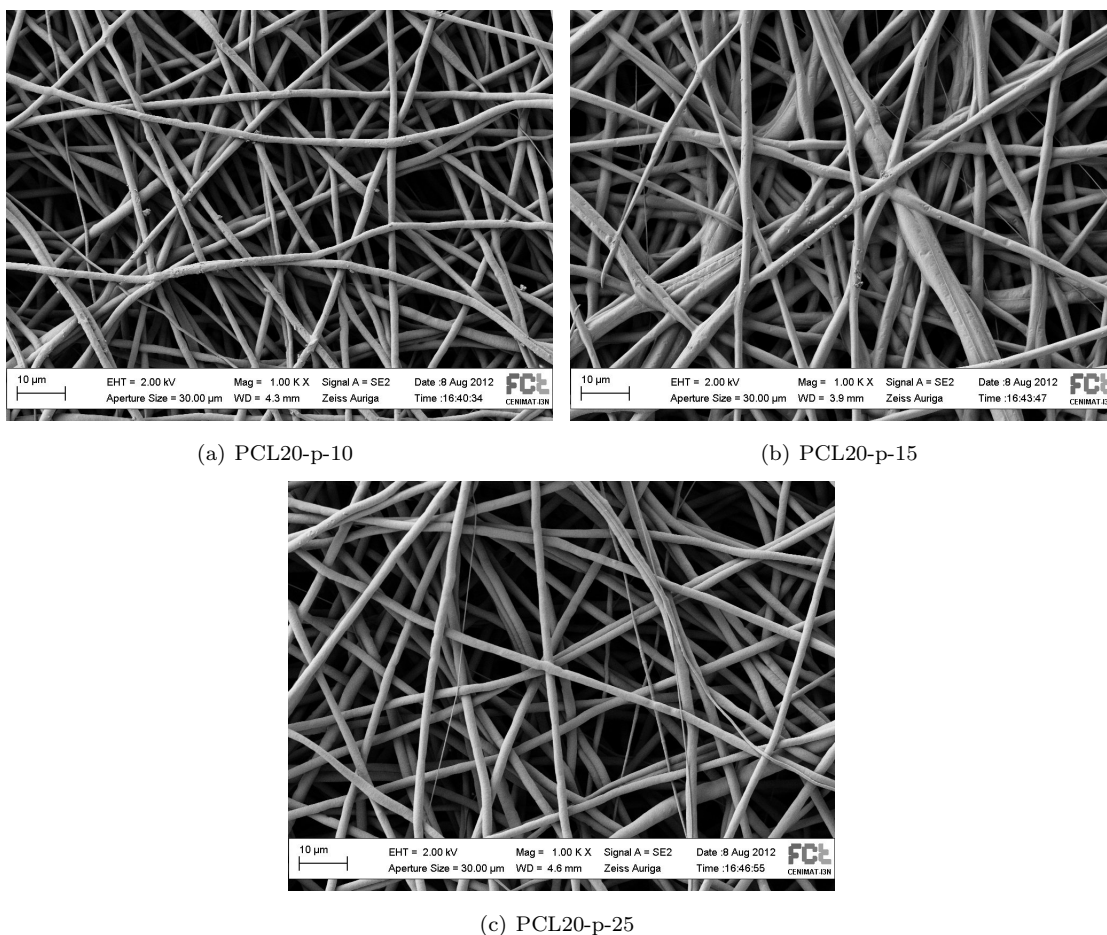


Figura 3.22: Imagens de SEM das matrizes PCL20-p-10, PCL20-p-15 e PCL20-p-25 com os parâmetros: tensão de 8kV, caudal de 0,3 ml/h e distância de 10, 15 e 25 cm, respectivamente. (ampliação 1000x)

As fibras apresentam diâmetros uniformes e não possuem defeitos, conforme era o objectivo inicial. Atendendo às diferentes distâncias a que as fibras foram produzidas, é possível afirmar que

a distância não exerce efeitos significativos na morfologia das fibras, uma vez que estas possuem diâmetros semelhantes. Contudo, é visível que para os 25 cm aparecem algumas fibras mais finas.

É perceptível que o aumento da distância reduz a produção de fibras fundidas e de pontos de fusão entre as fibras, pois a maior parte do solvente já evaporou quando o jacto atinge o colector, sendo assim formadas fibras individuais.

Relativamente à influência dos dois solventes utilizados para a produção das matrizes, é importante referir que o clorofórmio possui uma maior taxa de evaporação em comparação com o ácido acético, por isso evaporando mais facilmente antes das fibras atingirem o colector. Deste modo, e em concordância com as imagens de SEM, as matrizes obtidas utilizando o clorofórmio como solvente possuem menos pontos de fusão entre as fibras, que as matrizes obtidas a partir do ácido acético.

### Matrizes de nylon

Estas matrizes foram produzidas apenas no colector plano. As duas matrizes obtidas, cada uma produzida para uma distância entre a agulha e o colector diferente, são apresentadas na figura 3.23.

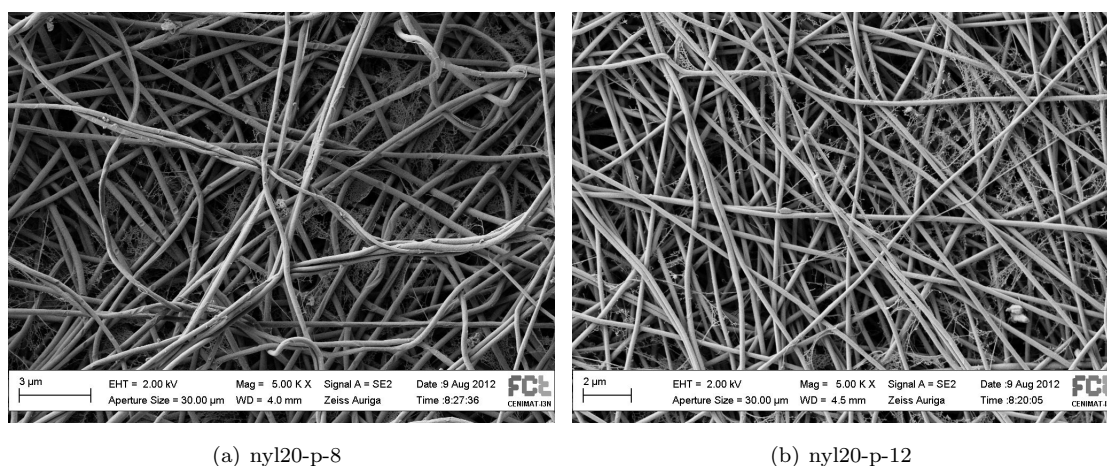


Figura 3.23: Imagens de SEM das matrizes nyl20-p-8 e nyl20-p-12 com os parâmetros: tensão de 20 kV, caudal de 0,1 ml/h e distância de 8 e 12, respectivamente. (ampliação 5000x)

Como esperado para uma distância de 8 cm, ocorre uma produção significativa de fibras fundidas, resultantes da não evaporação do solvente presente no jacto antes deste atingir o colector. Tal ocorrência resulta numa matriz bastante mais coesa quando em comparação com a matriz produzida para 12 cm, onde a fusão das fibras não acontece com tanta frequência.

As fibras de nylon não exibem defeitos e possuem diâmetros mais uniformes para uma distância de 12 cm. Esta última resulta do maior estiramento a que a fibra é sujeita devido ao aumento da distância, permitindo assim uniformizar o seu diâmetro antes de atingir o colector.

Em ambas as imagens é possível observar pequenas partículas presas às fibras de nylon, sendo estas visíveis em pormenor na figura 3.24. Tais irregularidades são detritos que ficaram presos nas fibras devido ao seu diâmetro extremamente pequeno. De acordo com a literatura, as fibras de diâmetro

muito reduzido, como é o caso das fibras de nylon, são cada vez mais usadas no fabrico de filtros de ar devido à sua capacidade de capturar as mais pequenas partículas [37].

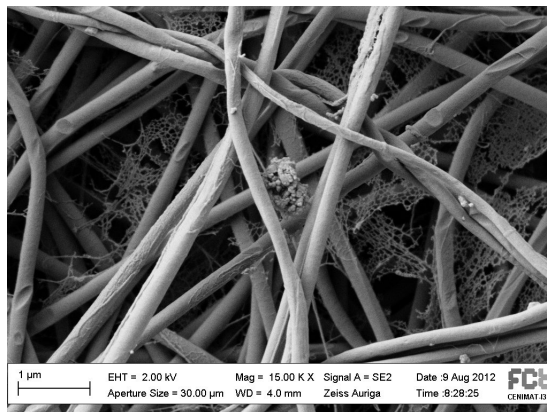


Figura 3.24: Imagem de SEM de detritos presos nas fibras de nylon. (ampliação 15000x)

### 3.2.2 Porosidade

Determinou-se a porosidade de todas as matrizes através das equações deduzidas anteriormente, sendo os resultados apresentados como valor médio e respectivo desvio padrão.

A tabela 3.2 sumaria as porosidades de cada uma das matrizes.

Tabela 3.2: Porosidades.

Matriz	Porosidade (%)
PCL10-p-10	$84,3 \pm 1,4$
PCL10-p-25	$82,6 \pm 0,3$
PCL10-c-25	$66,3 \pm 0,1$
PCL10-d-15	$83,0 \pm 1,0$
PCL20-p-10	$80,7 \pm 1,1$
PCL20-p-15	$81,3 \pm 0,5$
PCL20-p-25	$79,6 \pm 1,7$
nyl20-p-8	$87,1 \pm 0,3$
nyl20-p-12	$88,4 \pm 0,6$

O teste *t-student* foi aplicado aos valores de porosidade obtidos para cada matriz na qual a distância foi variada, tendo-se obtido  $p \geq 0,05$ . É possível, então, concluir que as variações de distância efectuadas para as matrizes de PCL, tanto em clorofórmio como em ácido acético, e para as matrizes de nylon, não possuem influência sobre a porosidade.

A variação de solventes, por outro lado, já altera a porosidade das matrizes, sendo visível na tabela 3.2, que com a utilização do ácido acético a porosidade diminui ligeiramente quando em comparação com o clorofórmio. Tal diminuição poderá estar relacionada com a menor taxa de evaporação do ácido acético, que permite a formação de pontos de fusão entre as fibras, reduzindo assim os espaços vazios da matriz.

A disposição das fibras, alinhadas ou aleatórias, também, condiciona a porosidade da matriz. É possível observar na tabela 3.2 que a matriz obtida no colector cilíndrico é a que, de longe, possui a porosidade mais baixa. O alinhamento das fibras permite um maior acondicionamento destas num determinado volume, reduzindo assim os espaços vazios e, consequentemente, a porosidade.

### 3.2.3 Diâmetro das fibras

Para todas as matrizes produzidas efectuou-se a determinação dos diâmetros, sendo estes apresentados através do valor médio e respectivo desvio padrão. Juntamente com as imagens de microscopia electrónica de varrimento apresentam-se os respectivos histogramas.

Tendo em conta os diferentes polímeros, colectores e solventes utilizados, a tabela 3.3 permite simplificar a apresentação e comparação entre os diferentes diâmetros.

Tabela 3.3: Diâmetros médios das fibras.

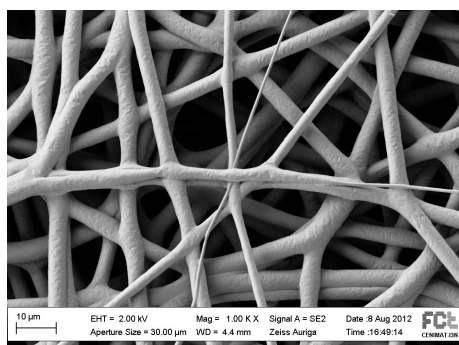
Matriz	Diâmetro médio ( $\mu\text{m}$ )
PCL10-p-10	$3,5 \pm 0,8$
PCL10-p-25	$4,4 \pm 0,3$
PCL10-c-25	$1,2 \pm 0,7$
PCL10-d-15	$2,7 \pm 0,3$
PCL20-p-10	$1,5 \pm 0,2$
PCL20-p-15	$1,8 \pm 0,2$
PCL20-p-25	$1,8 \pm 0,3$
nyl20-p-8	$0,21 \pm 0,02$
nyl20-p-12	$0,18 \pm 0,02$

Atendendo, primeiramente, à variação dos colectores é possível observar uma diminuição do diâmetro das fibras para os colectores cilíndrico e disco. Tal diminuição deve-se à velocidade de rotação existente nestes colectores, superior no cilíndrico, que distende a fibra reduzindo o seu diâmetro.

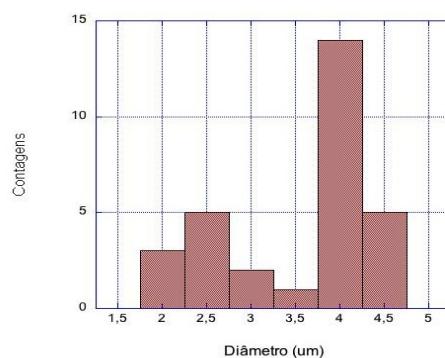
Relativamente à variação dos solventes para dissolução do polímero PCL, é notório que a utilização do ácido acético provoca uma diminuição do diâmetro das fibras quando em comparação com o clorofórmio. Esta variação é explicada através das diferentes condutividades dos solventes. O ácido acético possui uma condutividade elevada ao contrário do clorofórmio que é praticamente nula, sendo a elevada condutividade responsável por um maior estiramento do jacto e consequentemente uma diminuição de diâmetro.

As fibras de nylon possuem um diâmetro bastante pequeno devido não só à elevada condutividade do ácido fórmico, mas também ao reduzido caudal que foi necessário utilizar para evitar acumulação de solução na ponta da agulha.

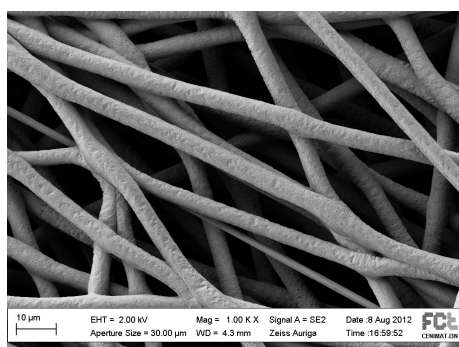
Aplicando o teste *t-student* às matrizes cuja distância foi variada, foi obtido  $p \leq 0,05$  para as matrizes de PCL em clorofórmio e de nylon, mostrando que para estas matrizes o diâmetro das fibras sofreu influência com a distância. Contudo, ao contrário do que seria de esperar, nas matrizes de PCL em clorofórmio o diâmetro aumentou com o aumento da distância. Tal poderá ser explicado com o campo eléctrico mais fraco que não permite um alongamento do jacto. O teste *t-student* aplicado às matrizes de PCL em ácido acético obteve  $p \geq 0,05$ , significando que a distância não exerceu efeito sobre o diâmetro das fibras.



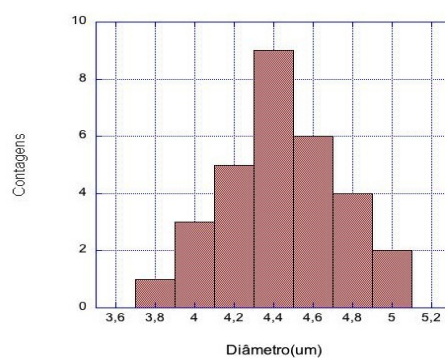
(a) PCL10-p-10



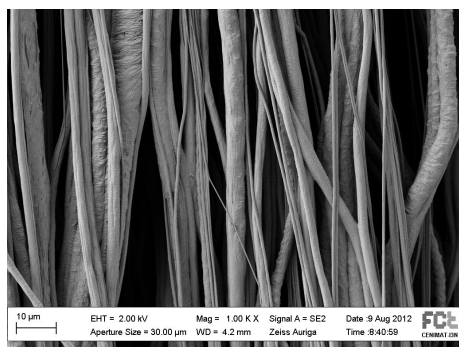
(b) Histograma de PCL10-p-10



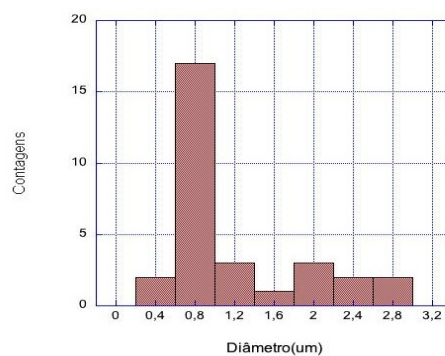
(c) PCL10-p-25



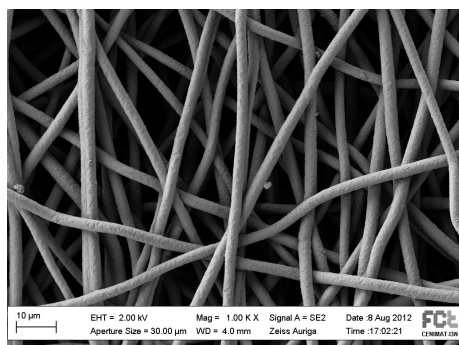
(d) Histograma de PCL10-p-25



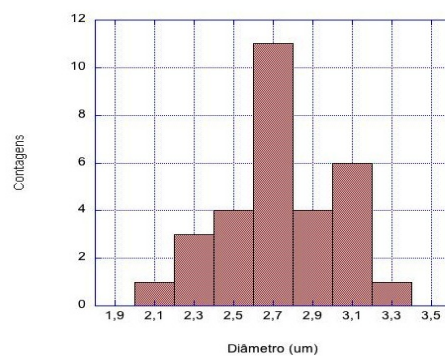
(e) PCL10-c-25



(f) Histograma de PCL10-c-25



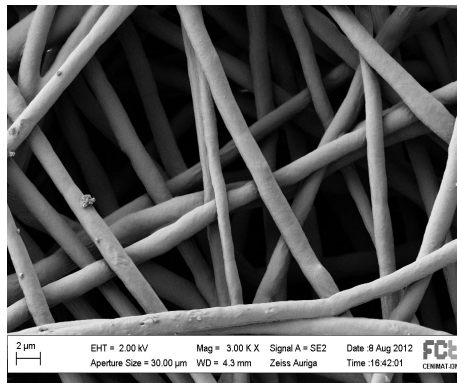
(g) PCL10-d-15



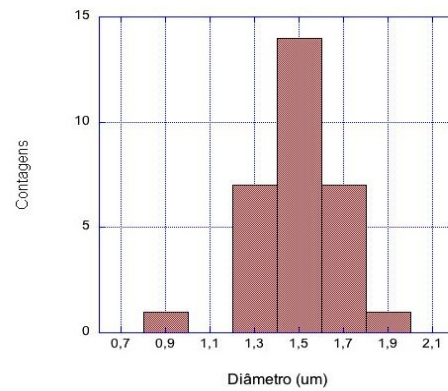
(h) Histograma de PCL10-d-15

Figura 3.25: Imagens de SEM das matrizes de PCL em clorofórmio (ampliação 1000x) e respectivos histogramas dos diâmetros médios.

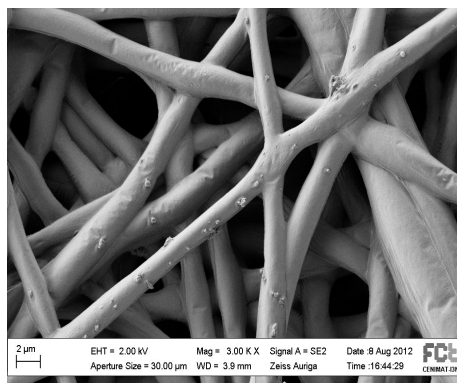




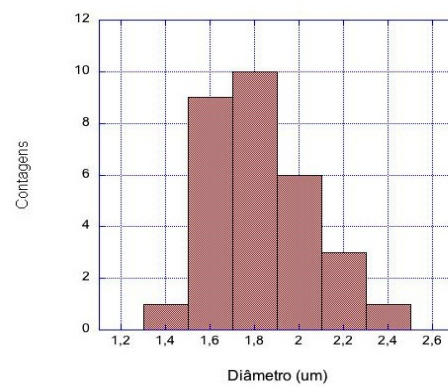
(a) PCL20-p-10



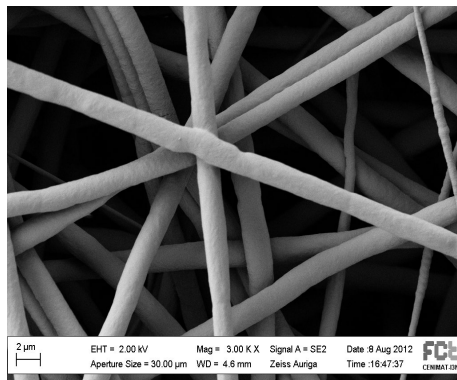
(b) Histograma de PCL20-p-10



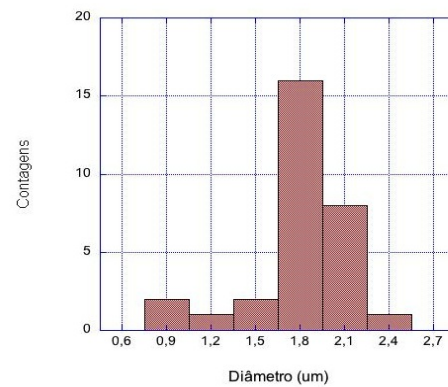
(c) PCL20-p-15



(d) Histograma de PCL20-p-15

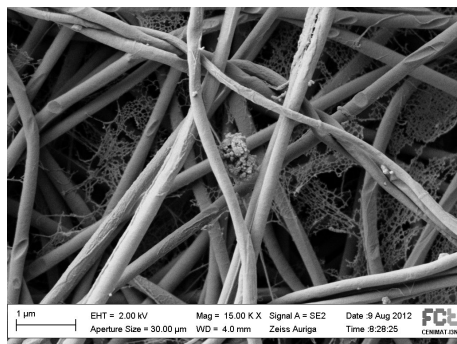


(e) PCL20-p-25

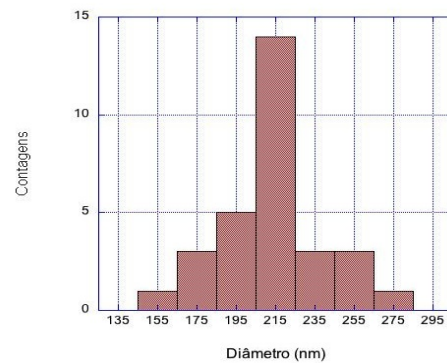


(f) Histograma de PCL20-p-25

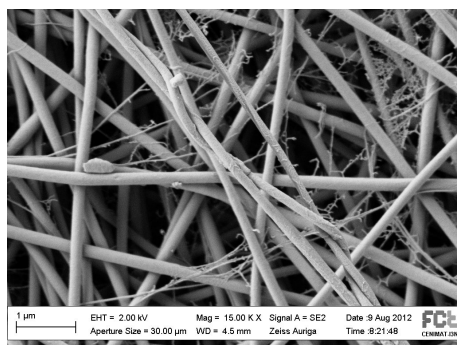
Figura 3.26: Imagens de SEM das matrizes de PCL em ácido acético (ampliação 3000x) e respectivos histogramas dos diâmetros médios.



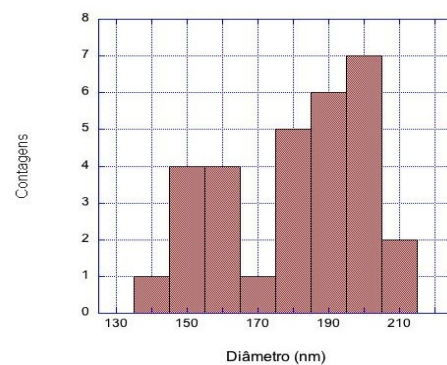
(a) nyl20-p-8



(b) Histograma de nyl20-p-8



(c) nyl20-p-12



(d) Histograma de nyl20-p-12

Figura 3.27: Imagens de SEM das matrizes de nylon (ampliação 15000x) e respectivos histogramas dos diâmetros médios.

### 3.3 Caracterização mecânica das matrizes

As várias matrizes de PCL e nylon foram sujeitas a ensaios de tracção para avaliar a sua resistência à tracção, assim como para calcular o módulo de Young e a tensão de cedência. Foi também efectuada uma análise estrutural, através de calorimetria diferencial de varrimento e difracção de raios-x, para determinar o grau de cristalinidade e a dimensão dos cristaltos, visto que alterações a este nível podem influenciar o comportamento mecânico das matrizes.

#### 3.3.1 Ensaios de tracção

Os gráficos dos ensaios de tracção para as matrizes de PCL são apresentados em primeiro lugar, seguindo-se os gráficos obtidos para as matrizes de nylon.

##### Matrizes de PCL

Os ensaios de tracção feitos às várias matrizes de PCL encontram-se divididos nos respectivos solventes utilizados, clorofórmio e ácido acético.

### Solvente clorofórmio

Atendendo à produção das matrizes para diferentes distância e em três tipos diferentes de colectores, foi necessário avaliar se estas variações influenciam o comportamento mecânico das matrizes.

#### *Colector plano*

As figuras 3.28 e 3.29 representam as curvas de tracção obtidas para 25 e 10 cm, respectivamente. Esta variação da distância foi feita com o intuito de avaliar se esta influência as propriedades mecânicas das matrizes, uma vez que a sua diminuição poderá aumentar os pontos de fusão entre as fibras, formando uma estrutura mais coesa.

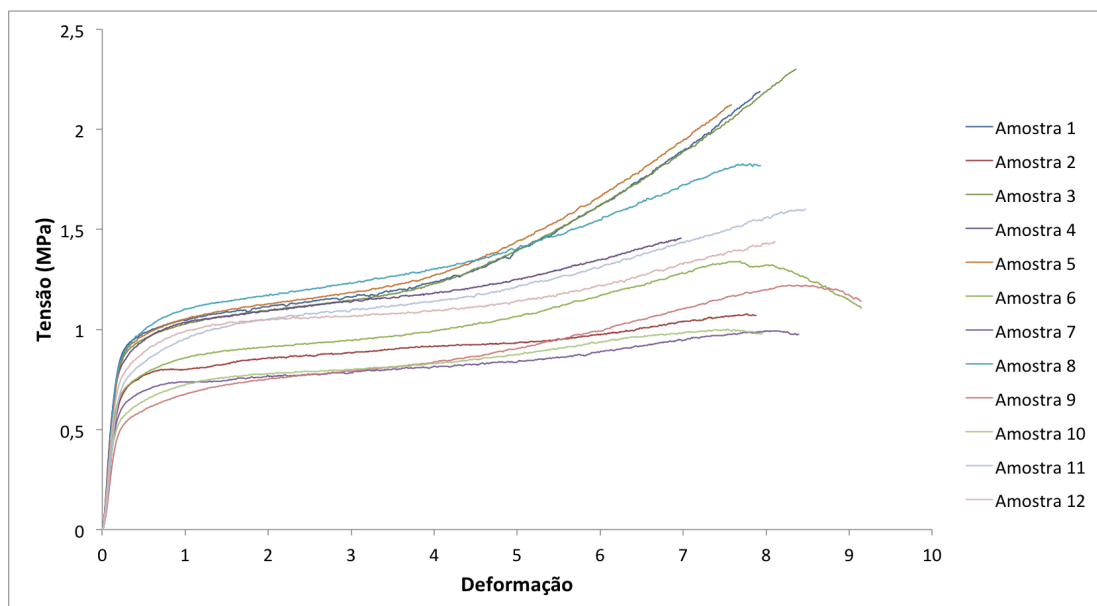


Figura 3.28: Gráfico de tracção da matriz PCL10-p-25.

Como se pode observar nas figuras 3.28 e 3.29, ambos os gráficos são caracterizados por uma zona inicial, linear, descrita pela Lei de Hooke. Esta zona representa o comportamento elástico das amostras, mas como se pode verificar em ambas é semelhante.

Ambas as matrizes possuem tensões de cedência compreendidas entre 0,5 e 1 MPa, sendo a partir desta que se inicia o seu comportamento plástico. É esta zona do gráfico que difere com a variação da distância. Para os 25 cm, como seria de esperar, a deformação aumenta com a tensão, mas para os 10 cm tal não acontece. Na figura 3.29 é visível que após ser atingida uma tensão máxima, esta decresce abruptamente até ser praticamente nula, o que corresponde à ruptura das amostras. Esta diferença no comportamento mecânico das matrizes poderá ser devido a pontos de fusão exagerados que se formam na matriz PCL10-p-10, fragilizando a restante estrutura.

O módulo de Young foi calculado para ambas as matrizes, sendo  $(4,9 \pm 0,7)$  MPa para a matriz PCL10-p-10 e  $(5,2 \pm 0,9)$  MPa para a matriz PCL10-p-25. Aplicando o teste *t-student* obteve-se  $p \geq 0,05$ , o que demonstra que os módulos de Young são semelhantes e, conseqüentemente, corrobora o comportamento elástico semelhante das matrizes.

Ao contrário do sucedido para a matriz PCL10-p-10, não ocorreu ruptura das amostras da



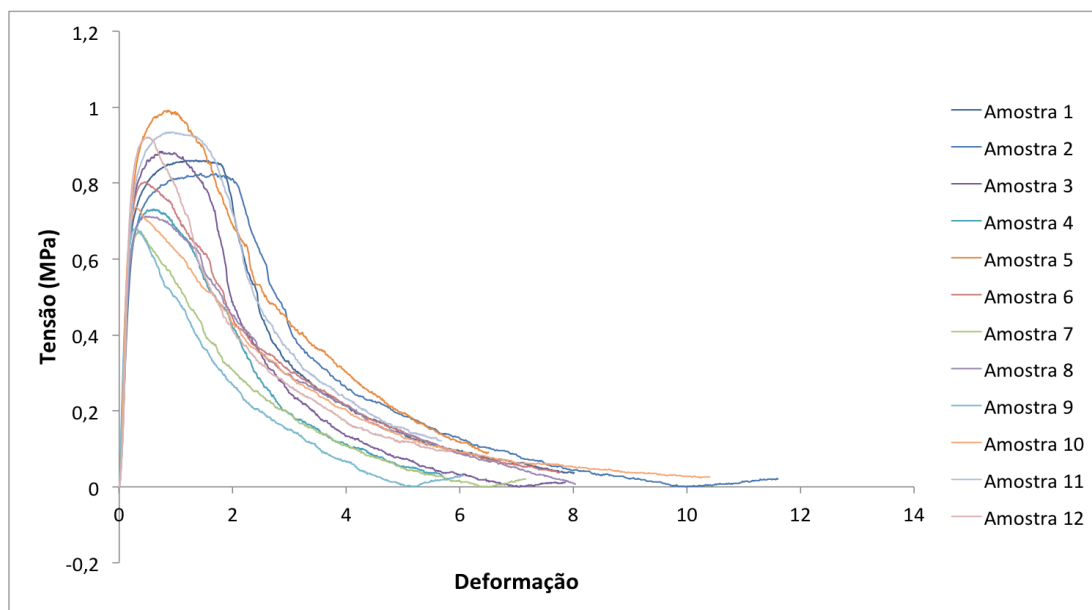


Figura 3.29: Gráfico de tracção da matriz PCL10-p-10.

matriz PCL10-p-25 para o valor máximo de deformação imposta pela máquina, 10 cm.

#### *Colector cilíndrico*

A figura 3.30 representa a curva tensão-deformação resultante da tracção a amostras de fibras alinhadas obtidas no colector cilíndrico.

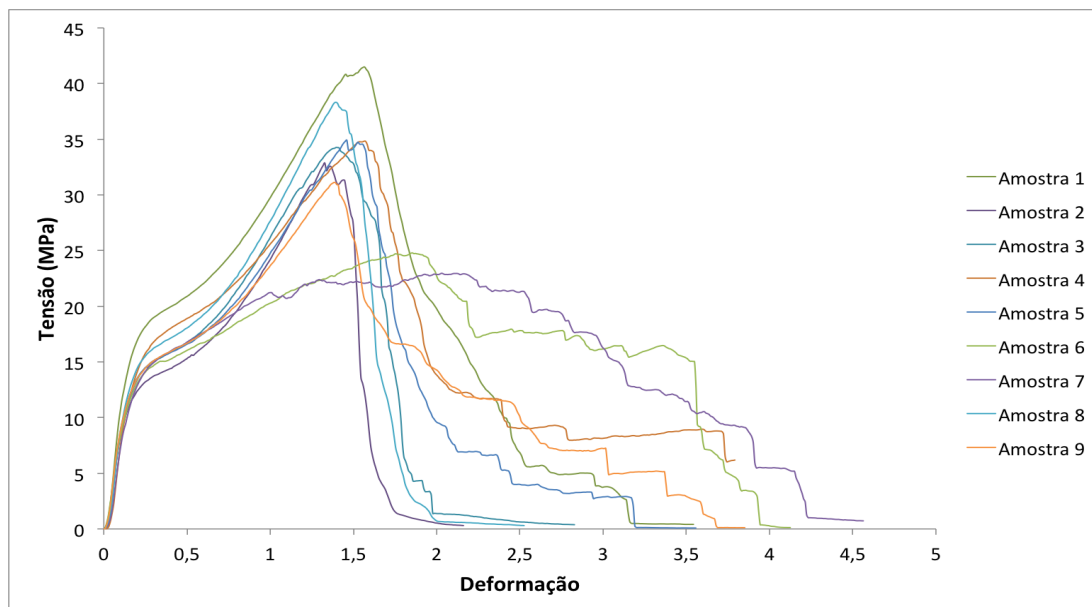


Figura 3.30: Gráfico de tracção da matriz PCL10-c-25.

Apesar de, inicialmente, também existir uma zona linear descrita pela Lei de Hooke, as amostras de fibras alinhadas obtidas, igualmente, a partir de PCL dissolvido em clorofórmio mostram um comportamento bastante diferente das matrizes desalinhadas. É possível observar na figura 3.30 que as

fibras alinhadas atingem uma tensão de ruptura superior,  $(35 \pm 3)$  MPa, quando em comparação com as fibras desalinhadas obtidas no colector plano. Contudo, enquanto que as fibras desalinhadas não romperam durante os testes de tração, as alinhadas não suportam tamanha deformação sem ocorrer ruptura.

O módulo de Young calculado para esta matriz foi  $(130 \pm 13)$  MPa, bastante superior ao determinado nas fibras desalinhadas, o que comprova o seu comportamento mecânico superior. Esta diferença é um reflexo da sua porosidade, sendo esta bastante inferior quando comparada com as fibras desalinhadas. A baixa porosidade demonstra que se trata de uma estrutura altamente compacta.

#### *Colector disco*

A figura 3.31 representa o gráfico obtido quando as amostras do colector disco foram sujeitas aos ensaios de tração.

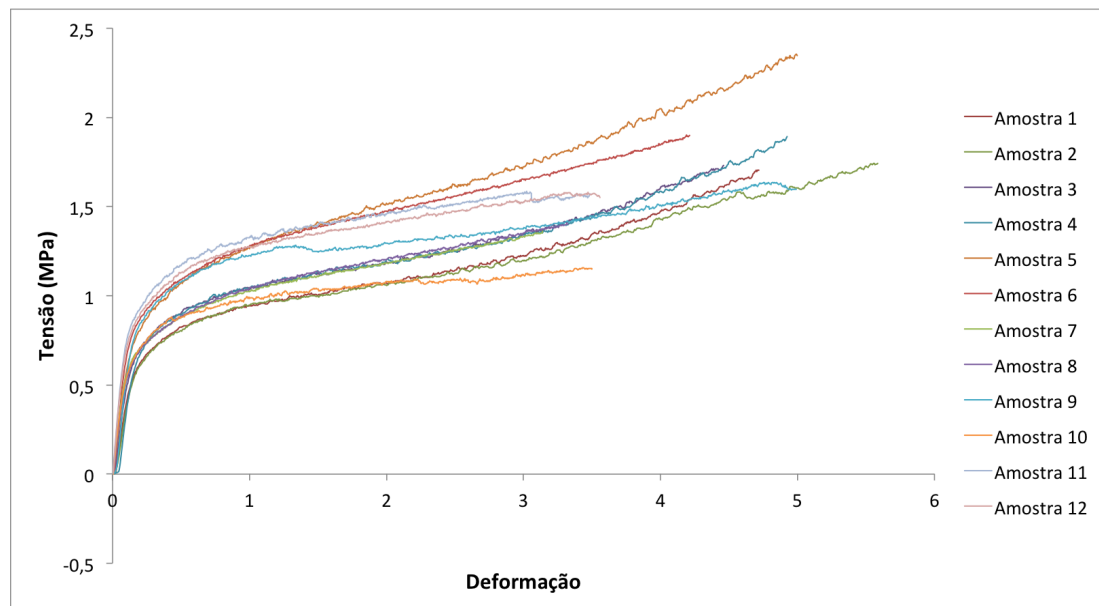


Figura 3.31: Gráfico de tração da matriz PCL10-d-15.

O gráfico da figura 3.31 demonstra um comportamento semelhante às amostras obtidas no colector plano para 25 cm. Existe, inicialmente, uma zona linear que descreve o comportamento elástico do material, representada pela Lei de Hooke, através da qual foi calculado o módulo de Young. O valor obtido foi  $(7,3 \pm 1,2)$  MPa, que é ligeiramente superior ao obtido para as matrizes produzidas em colector plano. Este ligeiro aumento poderá dever-se a algum alinhamento, não intencional, induzido pela baixa velocidade de rotação do colector e pela configuração do campo eléctrico.

#### Solvente ácido acético

Todas as matrizes produzidas com recurso ao solvente ácido acético foram electrofiadas no colector plano. As figuras 3.32, 3.33 e 3.34 representam as curvas de tração resultante dos ensaios às amostras para 10, 15 e 25 cm, respectivamente. Novamente, a variação da distância foi feita para avaliar a influência da distância no comportamento mecânico das matrizes.

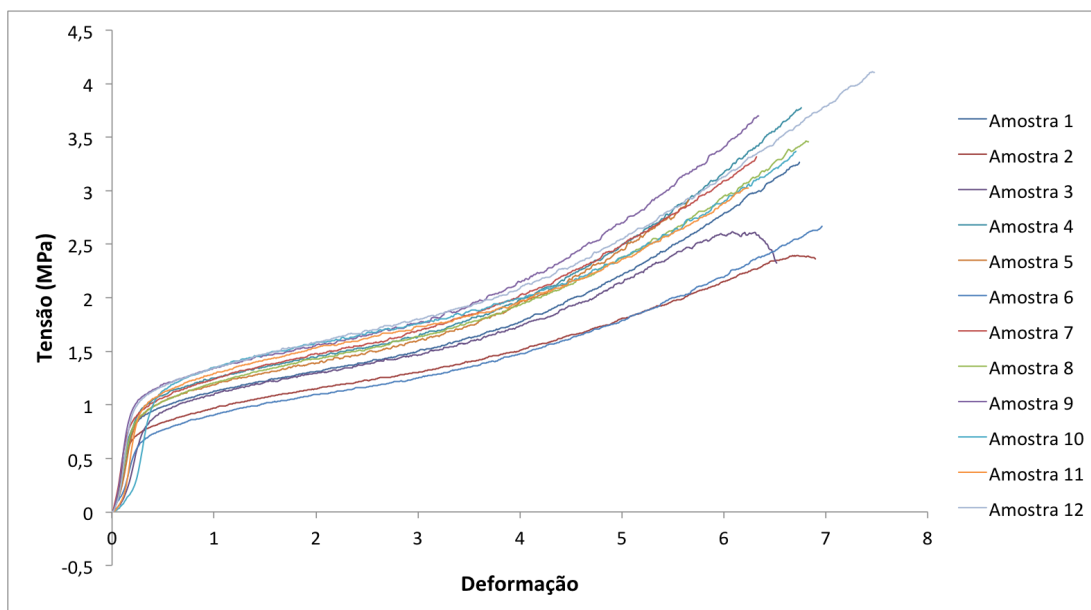


Figura 3.32: Gráfico de tracção da matriz PCL20-p-10.

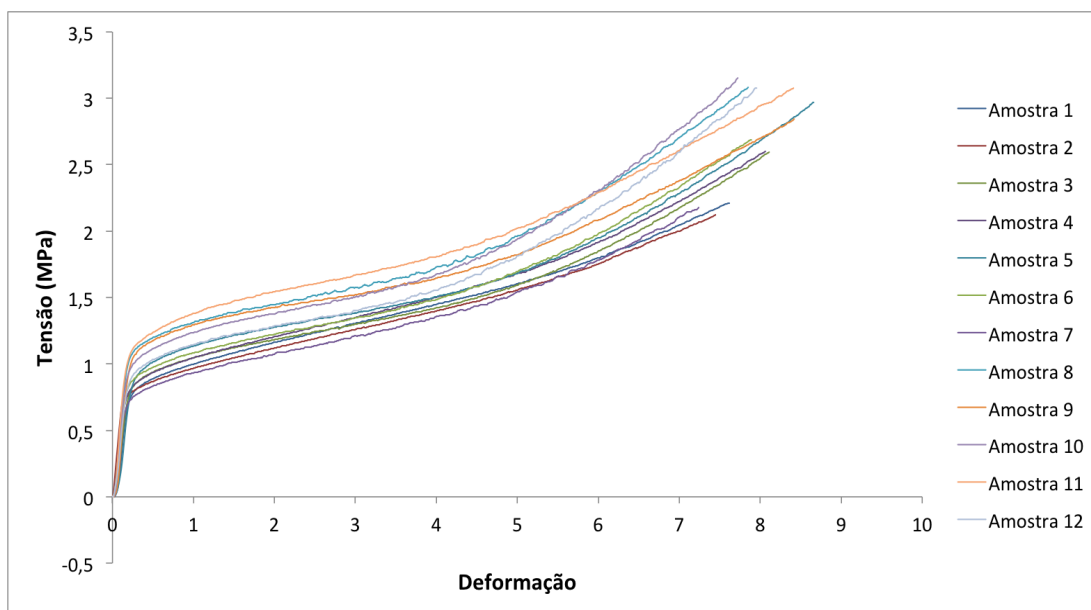


Figura 3.33: Gráfico de tracção da matriz PCL20-p-15.

Através das figuras 3.32, 3.33 e 3.34 é possível verificar que as três amostras exibem o mesmo comportamento mecânico. Nos três gráficos é visível uma zona inicial linear, responsável pelo comportamento elástico do material e descrita pela Lei de Hooke. A restante curva representa o comportamento plástico, sendo semelhante para as três amostras. Em todas, a tensão aumenta com o aumento da deformação.

As amostras foram sujeitas à deformação máxima permitida pela máquina de tracção, mas em nenhuma ocorreu ruptura.

Os módulos de Young das matrizes PCL20-p-10, PCL-p-15 e PCL20-p-25 são  $(5,9 \pm 1,1)$  MPa,  $(7,0 \pm 1,1)$  MPa e  $(4,7 \pm 0,6)$  MPa, respectivamente. Este ligeiro decréscimo para 25 cm poderá dever-se à ausência de pontos de fusão entre as fibras, devido ao maior tempo de voo da fibra

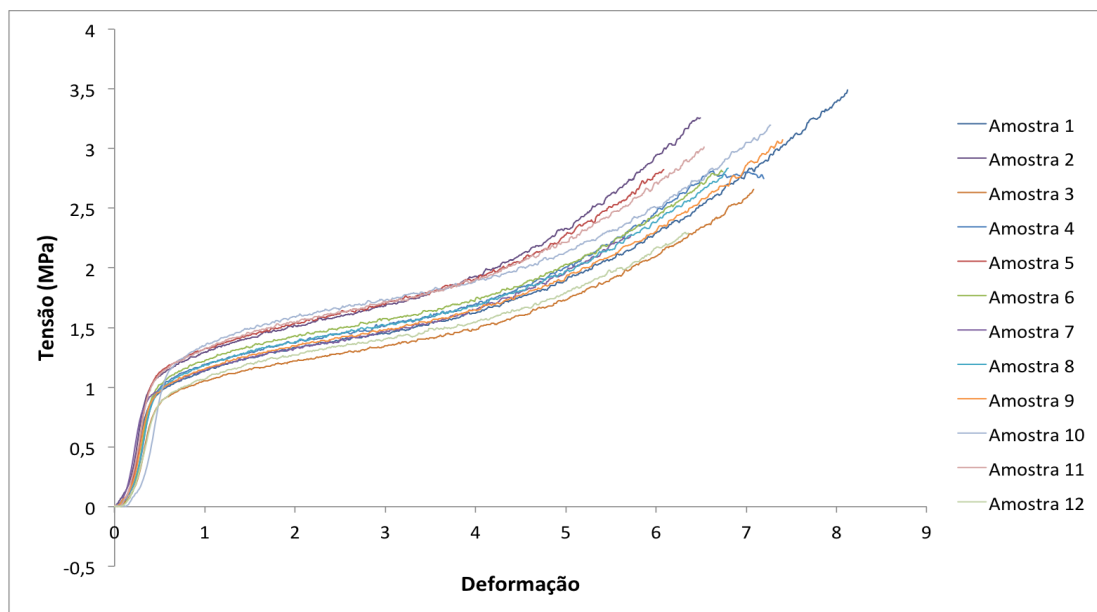


Figura 3.34: Gráfico de tracção da matriz PCL20-p-25.

antes de atingir o colector.

### Matrizes de nylon

As figuras 3.35 e 3.36 resultam de ensaios de tracção realizados às matrizes de nylon para duas distâncias diferentes, tendo sido utilizado apenas o colector plano para produção destas.

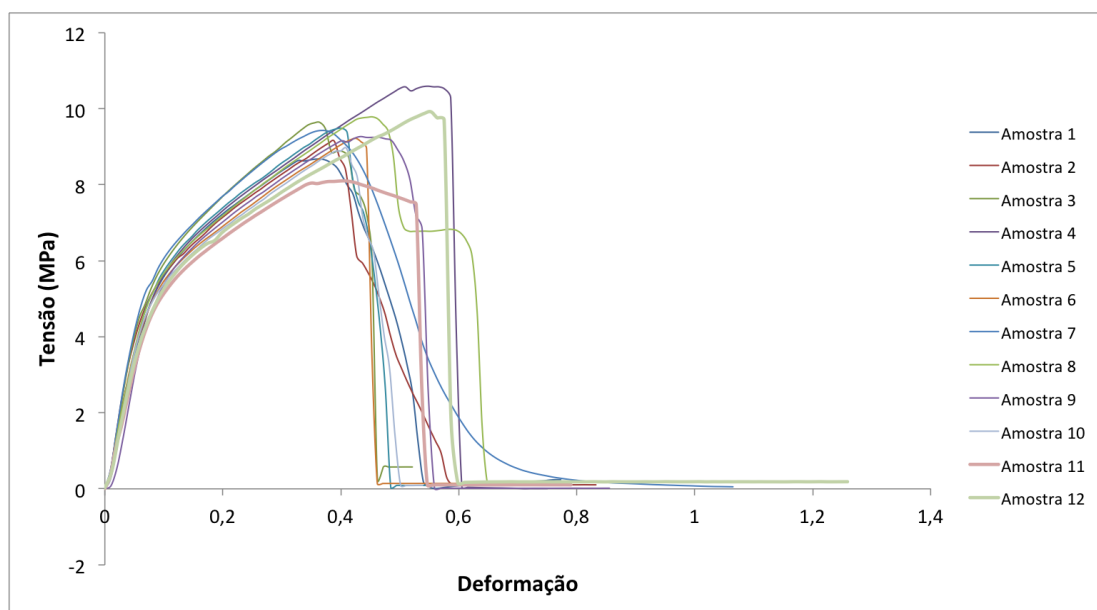


Figura 3.35: Gráfico de tracção da matriz nyl20-p-12.

Como se pode observar na figura 3.35, a tensão máxima suportada pela amostra ronda os 10 MPa, valor muito superior quando comparado com as amostras de PCL obtidas em colector plano.

Trata-se de uma matriz com uma grande resistência à tracção, conseguindo suportar grandes tensões antes de ceder. Tal encontra-se de acordo com a literatura, onde são referidas as excelentes propriedades mecânicas do nylon, assim como a sua biocompatibilidade [38, 39].

É possível observar na curva de tracção que a deformação atingida pela matriz é bastante pequena, estando isto em concordância com a elevada resistência à tracção referida anteriormente.

O módulo de Young determinado para esta matriz foi  $(82,2 \pm 6,7)$  MPa, permitindo concluir que este material, ao contrário do PCL possui uma elevada rigidez elástica.

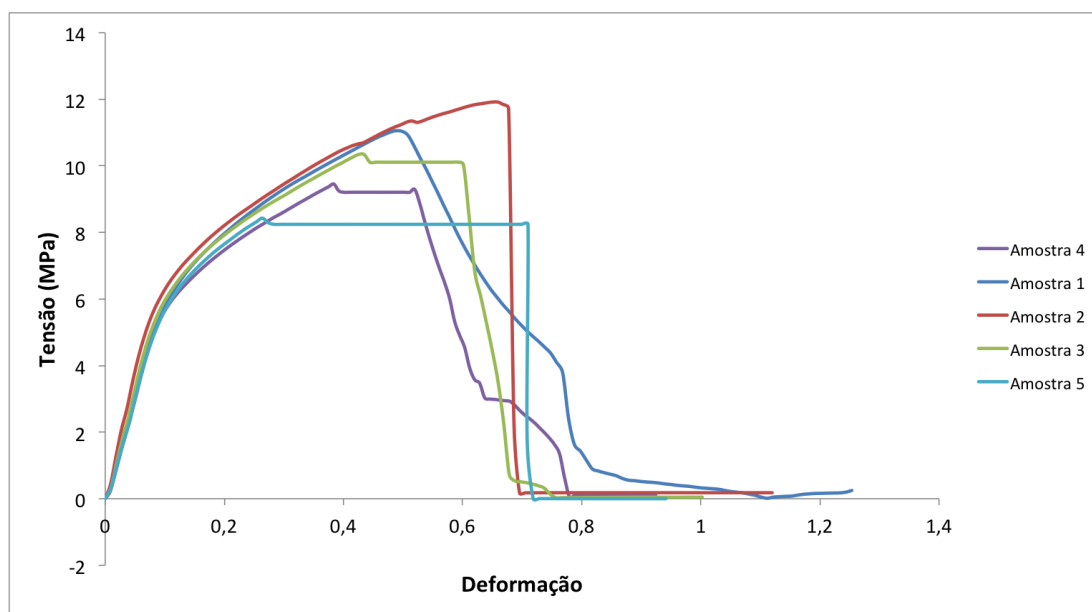


Figura 3.36: Gráfico de tracção da matriz nyl20-p-8.

A curva de tracção apresentada na figura 3.36 demonstra uma tensão máxima superior para esta matriz, aproximadamente 12 N, quando comparada com a matriz obtida para os 12 cm. No gráfico, é visível uma zona descrita por uma recta horizontal. Tal recta é originada devido ao facto de a máquina ter atingido a carga máxima passível de ser exercida, 20 N. Atendendo a que a máquina não consegue aplicar mais força à amostra, uma recta é formada, até que a amostra fragiliza e ocorre ruptura.

Tal como acontece para a matriz produzida para 12 cm, também nesta matriz a deformação máxima atingida é bastante pequena. Esta matriz possui um módulo de Young de  $76,2 \pm 6,1$  MPa.

Foi aplicado o teste *t-student* aos módulos de Young das amostras das matrizes, obtendo-se  $p \leq 0,05$ . Tal resultado permite afirmar que o aumento da distância interferiu na rigidez elástica do material aumentando-a. Contudo, a tensão máxima suportada pelas amostras aumenta com a diminuição da distância. Tal poderá dever-se à presença de fibras fundidas, visíveis nas imagens de SEM, que tornarão a estrutura mais coesa e resistente.

A tabela 3.4 apresenta os módulos de Young de cada matriz e a tensão de ruptura e deformação à ruptura das matrizes que romperam durante os ensaios de tracção.

Tabela 3.4: Módulos de Young, tensões de ruptura e deformações à ruptura.

Matriz	Módulo de Young (MPa)	Tensão de ruptura (MPa)	Deformação à ruptura
PCL10-p-10	$4,9 \pm 0,7$	$0,8 \pm 0,1$	$0,6 \pm 0,3$
PCL10-p-25	$5,2 \pm 0,9$	$\geq 0,8$	$\geq 7$
PCL10-c-25	$130 \pm 13$	$35 \pm 3$	$1,4 \pm 0,1$
PCL10-d-15	$7,3 \pm 1,2$	$\geq 1$	$\geq 3$
PCL20-p-10	$5,9 \pm 1,1$	$\geq 2$	$\geq 6$
PCL20-p-15	$7,0 \pm 1,1$	$\geq 2$	$\geq 6$
PCL20-p-25	$4,7 \pm 0,6$	$\geq 2$	$\geq 6$
nyl20-p-8	$76,2 \pm 6,1$	$12 \pm 1$	$0,6 \pm 0,1$
nyl20-p-12	$82,2 \pm 6,7$	$9,3 \pm 0,7$	$0,4 \pm 0,1$

### 3.3.2 Calorimetria diferencial de varrimento

Os graus de cristalinidade de todas as matrizes, à exceção da PCL10-d-15, foram determinados com recurso à calorimetria diferencial de varrimento.

A título ilustrativo são apresentados nas figuras 3.37 e 3.38, o gráfico de DSC obtido para a matriz PCL10-p-10 e para a matriz nyl20-p-12, respectivamente. Estes dois gráficos são representativos do polímero utilizado. Os restantes gráficos de DSC foram colocados no Apêndice A. Em ambos os gráficos, do lado direito, é visível uma seta que indica que os processos exotérmicos são representados através de picos invertidos. Esta indicação permite afirmar que todos os picos obtidos nos gráficos de DSC se tratam de processos endotérmicos.

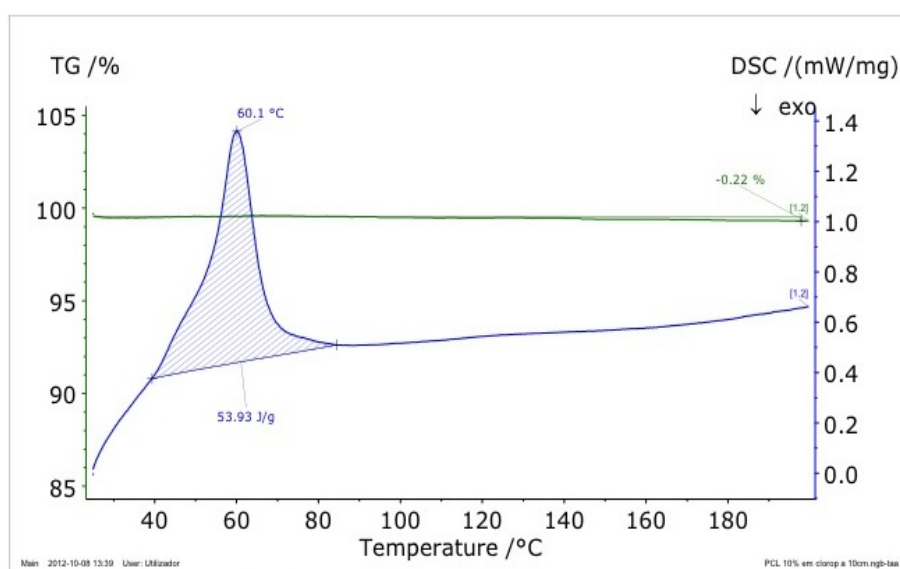


Figura 3.37: Gráfico de DSC típico para as amostras de PCL.

Na figura 3.37 é visível um único pico que corresponde à fusão do PCL, ou neste caso, da matriz constituída por PCL. A temperatura de fusão determinada, 60,1 °C, é coerente com a referenciada na literatura [14, 16]. No gráfico não existe nenhum pico correspondente à transição vítrea pois esta

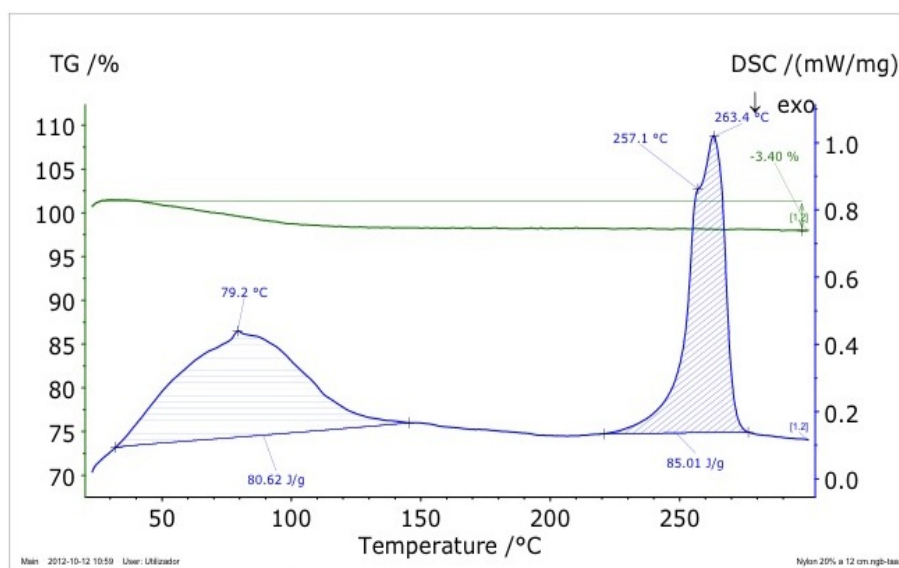


Figura 3.38: Gráfico de DSC típico para as amostras de nylon.

ocorre para temperaturas entre os  $-60^{\circ}\text{C}$  e os  $-63^{\circ}\text{C}$ , não estando esta gama de temperaturas contida no gráfico. A área da zona preenchida, delimitada pelo pico e pela recta, fornece o valor da entalpia de fusão da matriz, que para esta matriz em particular é de  $53,93 \text{ J/g}$ .

O gráfico da figura 3.38 apresenta dois picos, sendo o segundo correspondente à temperatura de fusão. Para esta, o valor determinado corresponde a  $263,4^{\circ}\text{C}$ , o qual se encontra de acordo com a literatura [16]. A entalpia de fusão determinada, correspondente à área da zona a sombreado, foi de  $85,01 \text{ J/g}$ .

Para o cálculo do grau de cristalinidade das matrizes, foi necessário obter o valor das entalpias de fusão dos polímeros na sua forma 100% cristalina. Trata-se de um valor determinado teoricamente, uma vez que não existem polímeros com uma cristalinidade de 100%. Na literatura foram encontrados dois valores diferentes de entalpia de fusão para ambos os polímeros, tendo sido calculados os graus de cristalinidade para cada um deles. Na primeira coluna de cristalinidade, apresentada na tabela 3.5, foram utilizados os valores  $139,5 \text{ J/g}$  [40] e  $255,4 \text{ J/g}$  [17] para as matrizes feitas de PCL e nylon, respectivamente. Na segunda coluna, foram utilizados os valores  $135,31 \text{ J/g}$  [34] e  $196 \text{ J/g}$  [41] também para o PCL e nylon, respectivamente.

Tabela 3.5: Graus de cristalinidade.

Matriz	$T_f (^{\circ}\text{C})$	$\Delta H_f(T_f) (\text{J/g})$	$X_c (\%)$	$X_c (\%)$
PCL10-p-10	60,1	53,93	38,7	39,9
PCL10-p-25	58,2	53,82	38,6	39,8
PCL10-c-25	65,3	51,17	36,7	37,8
PCL20-p-10	64,1	51,39	36,8	38,0
PCL20-p-15	63,6	58,09	41,6	42,9
PCL20-p-25	60,5	60,29	43,2	44,6
nyl20-p-8	264,8	81,50	31,9	41,6
nyl20-p-12	263,4	85,01	33,3	43,4

A tabela 3.5 apresenta os valores de cristalinidade determinados, assim como a temperatura e entalpia de fusão para as várias matrizes. A variação dos colectores não surtiu efeito na cristalinidade das matrizes, uma vez que os valores são semelhantes. Relativamente à variação da distância, não ocorreram alterações na cristalinidade das matrizes obtidas a partir do nylon e do PCL em clorofórmio. Contudo, para as matrizes de PCL em ácido acético, é visível um aumento da cristalinidade com a distância. Tal deve-se a um campo eléctrico menos intenso e a uma menor corrente que originam um estiramento mais lento, dando mais tempo às cadeias do polímero para se organizarem.

### 3.3.3 Difrakção de raios-x

À excepção da matriz produzida no colector disco, devido à sua área reduzida, todas as matrizes foram sujeitas a uma análise de DRX para calcular a dimensão dos seus cristalitos.

Atendendo a que os gráficos de DRX são semelhantes quando se lida com o mesmo polímero, são aqui apresentados apenas a título ilustrativo um gráfico obtido a partir de uma matriz de PCL e outro obtido a partir de uma matriz de nylon. Os restantes gráficos encontram-se no Apêndice B.

Através da simples observação das figuras 3.39 e 3.40 e tendo em consideração que a largura do pico está inversamente relacionada com o tamanho do cristalito, é possível concluir que os cristalitos das matrizes obtidas a partir de PCL são maiores do que os cristalitos das matrizes de nylon.

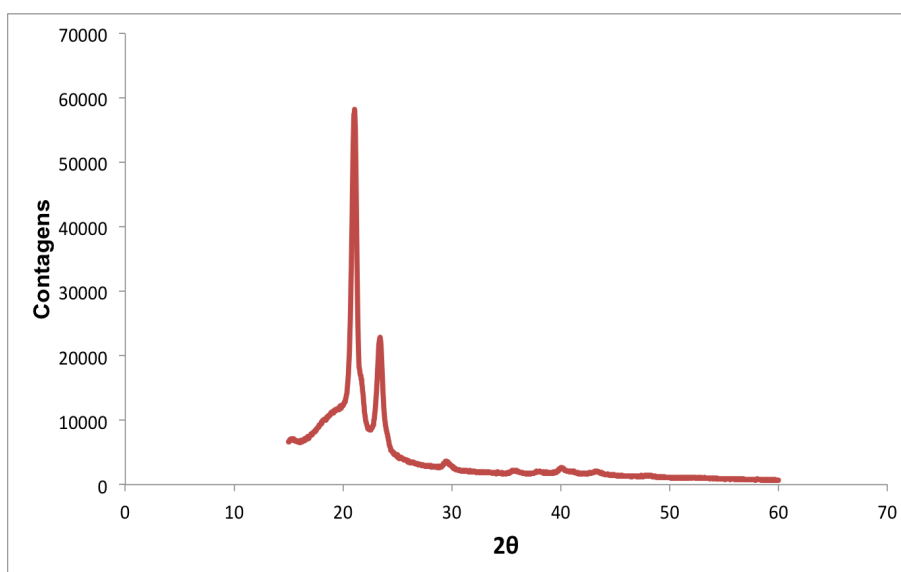


Figura 3.39: Gráfico de DRX típico para as amostras de PCL.

Para determinar o tamanho do cristalito, a largura foi convertida para radianos e, em seguida, aplicada a equação de *Scherrer* ao pico de maior intensidade apresentado no gráfico. Na tabela 3.6 encontram-se a localização e a largura a meia-altura dos picos de maior intensidade relativos a cada matriz, assim como o tamanho do cristalito determinado.

Tanto para as matrizes de PCL como para as matrizes de nylon há tendência para que o tamanho do cristalito aumente com o aumento da distância entre a agulha e o colector.

Este aumento do tamanho do cristalito com o aumento da distância de produção poderá dever-se ao facto de que para uma maior distância o campo eléctrico é menos intenso e a corrente



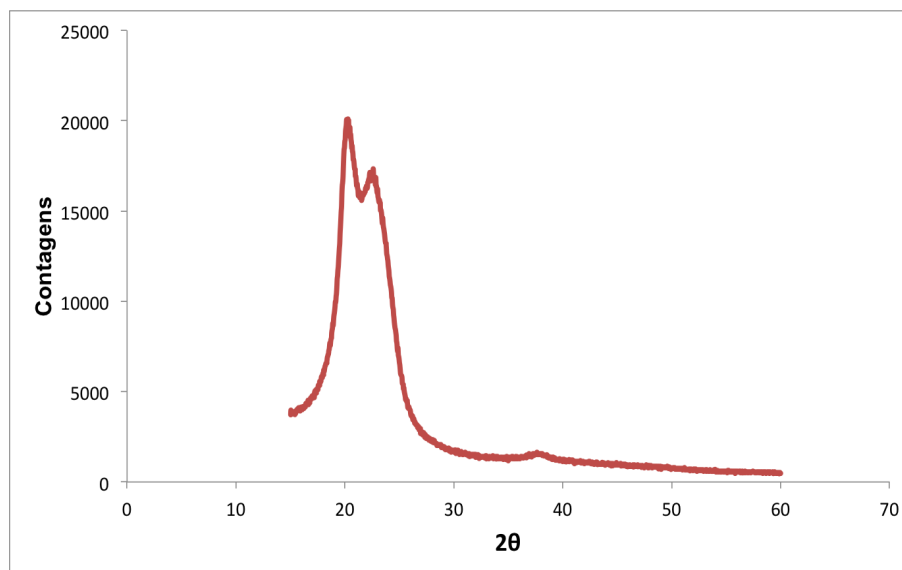


Figura 3.40: Gráfico de DRX típico para as amostras de nylon.

Tabela 3.6: Tamanho dos cristalitos.

Matriz	$2\theta$ ( $^{\circ}$ )	FWHM ( $^{\circ}$ )	$L_{hkl}$ ( $\text{\AA}$ )
PCL10-p-10	21,01	0,52	156,20
PCL10-p-25	21,37	0,27	296,21
PCL10-c-25	21,54	0,46	174,59
PCL20-p-10	21,44	0,31	257,48
PCL20-p-15	21,19	0,37	215,93
PCL20-p-25	21,37	0,28	293,21
nyl20-p-8	23,13	1,73	46,99
nyl20-p-12	20,23	1,45	55,72

transportada pelo jacto é menor. O estiramento torna-se, assim, mais lento permitindo uma melhor organização das cadeias poliméricas, o que resulta num cristalito maior.

### 3.4 Produção dos fios

Para a produção dos fios foram escolhidas as matrizes PCL20-p-15 e nyl20-p-12, representativas dos dois materiais utilizados. Excluindo a matriz PCL10-c-25 devido à dificuldade no seu manuseamento, foram estas as matrizes que demonstraram o melhor desempenho na caracterização morfológica e mecânica, tendo por isso sido escolhidas para a produção dos fios. Ambas as matrizes apresentaram simultaneamente fibras de diâmetros uniformes, sem uma excessiva fusão entre si, e um elevado módulo de Young.

A utilização de um x-ato de lâminas circulares com duas lâminas permitiu cortar fios das matrizes com mínima danificação das fibras. Através da colocação de cartolinas entre as lâminas e da variação do número destas, foi possível obter fios de diferentes calibres.

Atendendo a que os fios produzidos possuíam uma secção elíptica, não foi possível determinar

o calibre dos fios obtidos através dos diâmetros do sistema USP. Foi, então, calculado o intervalo de áreas para os diâmetros USP correspondentes, tendo para isto sido usada a fórmula da área da circunferência, uma vez que os fios comerciais possuem uma secção circular. A relação entre os tamanhos USP e o intervalo das áreas encontra-se na tabela 3.7.

Tabela 3.7: Tamanhos USP e respectivas áreas.

Tamanho USP	Diâmetros (mm)	Área (mm <sup>2</sup> )
Suturas não absorvíveis e sintéticas absorvíveis		
3-0	0,200 - 0,249	0,0314 - 0,0486
2-0	0,250 - 0,299	0,0491 - 0,0702
0	0,300 - 0,399	0,0707 - 0,1250
1	0,400 - 0,499	0,1257 - 0,1956
2	0,500 - 0,599	0,1963 - 0,2818

A área dos fios produzidos foi calculada através da fórmula da elipse, uma vez que estes, como referido anteriormente, possuíam uma secção elíptica. Os comprimentos e calibres dos fios produzidos encontram-se na tabela 3.8.

Tabela 3.8: Fios produzidos e respectivos calibres.

Matrizes	Comprimento (cm)	Espessura/2 (mm)	Largura/2 (mm)	Área (mm <sup>2</sup> )	Calibre
PCL20-p-15	30,5	0,0987	0,5277	0,1636	1
PCL20-p-15	33	0,0496	0,3528	0,055	2-0
nyl20-p-12	19	0,0638	0,3685	0,0739	0
nyl20-p-12	19	0,0688	0,4087	0,088	0



## Capítulo 4

# Conclusões e perspectivas

Esta dissertação, enquadrada na área dos Biomateriais e da Engenharia de Tecidos, foi realizada no âmbito do Mestrado Integrado em Engenharia Biomédica. O principal objectivo deste trabalho foi desenvolver novas suturas a partir de nanofibras de PCL, nylon e PLGA, obtidas através do processo de electrofiação. Atendendo a que as suturas, ao desempenharem a sua função, necessitam de suportar as tensões exercidas pelos tecidos sem que ocorra a sua ruptura, foram estudados vários aspectos do processo de produção: os parâmetros de electrofiação, o tipo de colector usado e a taxa de evaporação do solvente. Estudou-se depois de que modo estes factores influenciam o comportamento mecânico das matrizes.

Todos os polímeros foram electrofiados com sucesso. No entanto, as fibras das matrizes de PLGA soltavam-se ao toque, não apresentando a coesão necessária para a produção de fios de sutura. Assim, apenas se prosseguiu com a caracterização morfológica e mecânica de sete matrizes de PCL e duas de nylon. A caracterização morfológica foi efectuada através de imagens de SEM e cálculo de porosidades e diâmetros médios. A caracterização mecânica foi obtida através da aplicação de ensaios de tracção às matrizes e análises de DRX e DSC.

As imagens de SEM permitiram concluir que, em todas as matrizes produzidas, as fibras não possuíam defeitos que pudessem comprometer o seu desempenho mecânico. Através da determinação dos diâmetros médios, foi possível observar que, nos colectores que induzem algum tipo de alinhamento nas fibras, os diâmetros obtidos são inferiores quando em comparação com fibras desalinhadas. O aumento da distância não exerce efeito significativo sobre os diâmetros, ao contrário da taxa de evaporação do solvente que quanto menor mais finas se tornam as fibras. As fibras de nylon são consideravelmente mais finas que as de PCL, podendo tal facto dever-se ao reduzido caudal utilizado e à elevada condutividade do solvente. A porosidade revelou que o alinhamento das fibras origina um elevado decréscimo da mesma, uma vez que o valor mais baixo,  $(66,3 \pm 0,1)\%$ , foi obtido para a matriz produzida no colector cilíndrico. Tal redução deve-se ao maior acondicionamento das fibras permitido pelo alinhamento.

Nos ensaios de tracção, foi possível observar um aumento no módulo de Young ( $130 \pm 13$  MPa para a matriz PCL10-c-25), assim como da tensão de ruptura, com o alinhamento das fibras. Este alinhamento leva a que a tensão se distribua uniformemente ao longo da totalidade da matriz, sendo por isso necessário fornecer uma maior força para que a ruptura aconteça. As matrizes de nylon também possuem um elevado módulo de Young, cerca de 80 MPa, resultante das propriedades do material e do diâmetro reduzido das suas fibras. Os graus de cristalinidade das matrizes e as dimensões dos seus cristalitos foram, também, determinados pois estes influenciam as propriedades

mecânicas do material. Os fios foram obtidos a partir das matrizes, produzidas no colector plano, que apresentaram melhores resultados mecânicos. Apesar dos seus excelentes resultados mecânicos, a falta de coesão entre as fibras alinhadas tornou impossível a produção de fios a partir da matriz PCL10-c-25.

Através deste trabalho foi possível concluir que as fibras alinhadas possuem melhores propriedades mecânicas, uma vez que apresentam um módulo de Young e tensão à ruptura muito superior às desalinhadas. Contudo, a dificuldade no seu manuseamento torna-se um obstáculo à sua utilização em suturas. A taxa de evaporação do solvente também influencia as propriedades mecânicas das matrizes, sendo preferível a utilização de um solvente com uma baixa taxa de evaporação para ser possível a criação de uma estrutura com maior grau de coesão.

Futuramente, seria importante melhorar o manuseamento de fibras alinhadas. Tal pode ser realizado através da deposição de fibras desalinhadas sobre as alinhadas, aliando assim o excelente desempenho mecânico das fibras alinhadas à coesão obtida nas matrizes de fibras desalinhadas. O desenvolvimento de um meio de corte mais sofisticado também facilitará a produção dos fios sem danificar as fibras. O aperfeiçoamento do colector disco, através de um melhor isolamento da ligação à terra, poderá permitir a obtenção de um fio sem ser necessário qualquer tipo de corte. A realização de testes *in-vivo*, permitirá avaliar a resposta dos tecidos aos fios produzidos.

# Bibliografia

- [1] Richard G Bennett and M D Los Angeles. Selection of wound closure materials. *Journal of the American Academy of Dermatology*, 18(4):619–637, 1988.
- [2] Jeremy D Lloyd, Melvin J Marque, and Robert F Kacprowicz. Closure techniques. *Emergency medicine clinics of North America*, 25(1):73–81, February 2007. ISSN 0733-8627. doi: 10.1016/j.emc.2007.01.002.
- [3] Mark S. Roby and Jack Kennedy. Sutures. In *Biomaterials Science - An Introduction to Materials in Medicine*, chapter 7, pages 614–627. Elsevier, 2004.
- [4] Ani L Tajirian and David J Goldberg. A review of sutures and other skin closure materials. *Journal of cosmetic and laser therapy : official publication of the European Society for Laser Dermatology*, 12(6):296–302, December 2010. ISSN 1476-4180. doi: 10.3109/14764172.2010.538413.
- [5] A J Dart and C M Dart. Suture Material: Conventional and Stimuli Responsive. In *Comprehensive Biomaterials*, pages 573–587. Elsevier Science, 1st edition, 2011.
- [6] Genevieve Samson. *Reinforcing Effect of a Cyanoacrylate Adhesive on Surgical Suture Knots*. PhD thesis, North Carolina State University, 2009.
- [7] Mohan H Kudur, Sathish B Pai, H Sripathi, and Smitha Prabhu. Sutures and suturing techniques in skin closure. *Indian journal of dermatology, venereology and leprology*, 75(4):425–34, 2009. ISSN 0973-3922. doi: 10.4103/0378-6323.53155.
- [8] Weg Thomas and Kirtikbhai Patel. Sutures, ligatures and staples. *Surgery (Oxford)*, 23(2):56–60, February 2005. ISSN 02639319. doi: 10.1383/surg.23.2.56.60344.
- [9] John C. Slattery and Sangheon Lee. Analysis of melt spinning. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 89(3):273–286, March 2000. ISSN 03770257. doi: 10.1016/S0377-0257(99)00048-8.
- [10] Marcel I Perret-Gentil. Principles of Veterinary Suturing. Technical report, University of Texas.
- [11] A Göpferich. Mechanisms of polymer degradation and erosion. *Biomaterials*, 17(2):103–14, January 1996. ISSN 0142-9612.
- [12] L Lu, S J Peter, M D Lyman, H L Lai, S M Leite, J a Tamada, S Uyama, J P Vacanti, R Langer, and a G Mikos. In vitro and in vivo degradation of porous poly(DL-lactic-co-glycolic acid) foams. *Biomaterials*, 21(18):1837–45, September 2000. ISSN 0142-9612.
- [13] Muhammad Iqbal Sabir, Xiaoxue Xu, and Li Li. A review on biodegradable polymeric materials for bone tissue engineering applications. *Journal of Materials Science*, 44(21):5713–5724, August 2009. ISSN 0022-2461. doi: 10.1007/s10853-009-3770-7.

- [14] a. Cipitria, A. Skelton, T. R. Dargaville, P. D. Dalton, and D. W. Hutmacher. Design, fabrication and characterization of PCL electrospun scaffolds, A review. *Journal of Materials Chemistry*, 21(26):9419, 2011. ISSN 0959-9428. doi: 10.1039/c0jm04502k.
- [15] Marianne Labet and Wim Thielemans. Synthesis of polycaprolactone: a review. *Chemical Society reviews*, 38(12):3484–504, December 2009. ISSN 1460-4744. doi: 10.1039/b820162p.
- [16] Seeram Ramakrishna, Kazutoshi Fujihara, Wee-Eong Teo, Teik-Cheng Lim, and Zuwei Ma. *An Introduction to Electrospinning and Nanofibers*. World Scientific Publishing, 2005. ISBN 9812564152.
- [17] Wulin Qiu, Anton Habenschuss, and Bernhard Wunderlich. The phase structures of nylon 6.6 as studied by temperature-modulated calorimetry and their link to X-ray structure and molecular motion. *Polymer*, 48:1641–1650, 2007. doi: 10.1016/j.polymer.2007.01.024.
- [18] Scott Steward. *The Effect of Salt Splash on Nylon 6,6*. PhD thesis, Virginia Polytechnic Institute and State University, 1999.
- [19] Global Industry Analysts. Global Nylon Market to Touch 6.6 Million Tons by 2015. Technical report, 2010.
- [20] Xinhua Zong, Shaofeng Ran, Kwang-Sok Kim, Dufei Fang, Benjamin S Hsiao, and Benjamin Chu. Structure and morphology changes during in vitro degradation of electrospun poly(glycolide-co-lactide) nanofiber membrane. *Biomacromolecules*, 4(2):416–23, 2003. ISSN 1525-7797. doi: 10.1021/bm025717o.
- [21] Hai-Sheng Wang, Guo-Dong Fu, and Xin-Song Li. Functional Polymeric Nanofibers from Electrospinning. *Recent Patents on Nanotechnology*, 3(1):21–31, January 2009. ISSN 18722105. doi: 10.2174/187221009787003285.
- [22] Young You, Byung-Moo Min, Seung Jin Lee, Taek Seung Lee, and Won Ho Park. In vitro degradation behavior of electrospun polyglycolide, polylactide, and poly(lactide-co-glycolide). *Journal of Applied Polymer Science*, 95(2):193–200, January 2005. ISSN 0021-8995. doi: 10.1002/app.21116.
- [23] A. Formhals. Process and apparatus for preparing artificial threads, 1934.
- [24] Zheng-Ming Huang, Y.-Z. Zhang, M. Kotaki, and S. Ramakrishna. A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites. *Composites Science and Technology*, 63(15):2223–2253, November 2003. ISSN 02663538. doi: 10.1016/S0266-3538(03)00178-7.
- [25] D. Li and Y. Xia. Electrospinning of Nanofibers: Reinventing the Wheel? *Advanced Materials*, 16(14):1151–1170, July 2004. ISSN 0935-9648. doi: 10.1002/adma.200400719.
- [26] Jayesh Doshi and Darrell H Reneker. Electrospinning Process and Applications of Electrospun Fibers. *Journal of Electrostatics*, 35:151–160, 1995.
- [27] Christian Burger, Benjamin S Hsiao, and Benjamin Chu. Nanofibrous Materials and Their Applications. pages 333–368, 2006.
- [28] Young You, Sung Won Lee, Seung Jin Lee, and Won Ho Park. Thermal interfiber bonding of electrospun poly(l-lactic acid) nanofibers. *Materials Letters*, 60(11):1331–1333, May 2006. ISSN 0167577X. doi: 10.1016/j.matlet.2005.11.022.

- [29] Avinash Baji, Yiu-Wing Mai, Shing-Chung Wong, Mojtaba Abtahi, and Pei Chen. Electrosinning of polymer nanofibers: Effects on oriented morphology, structures and tensile properties. *Composites Science and Technology*, 70(5):703–718, May 2010. ISSN 02663538. doi: 10.1016/j.compscitech.2010.01.010.
- [30] D D L Chung. Thermal analysis of carbon fiber polymer-matrix composites by electrical resistance measurement. 364:121–132, 2000.
- [31] C Schick. Differential scanning calorimetry (DSC) of semicrystalline polymers. *Analytical and bioanalytical chemistry*, 395(6):1589–611, November 2009. ISSN 1618-2650. doi: 10.1007/s00216-009-3169-y.
- [32] Y. Kong and J.N. Hay. The measurement of the crystallinity of polymers by DSC. *Polymer*, 43(14):3873–3878, June 2002. ISSN 00323861. doi: 10.1016/S0032-3861(02)00235-5.
- [33] Y. Kong and J.N. Hay. The enthalpy of fusion and degree of crystallinity of polymers as measured by DSC. *European Polymer Journal*, 39(8):1721–1727, August 2003. ISSN 00143057. doi: 10.1016/S0014-3057(03)00054-5.
- [34] Shichun Jiang, Xiangling Ji, Lijia An, and Bingzheng Jiang. Crystallization behavior of PCL in hybrid confined environment. *Polymer*, 42:3901–3907, 2001.
- [35] Sreekumar Pisharath and Shing-chung Wong. Development of the Morphology and Crystalline State due to Hybridization of Reinforced Toughened Nylon Containing a Liquid-Crystalline Polymer. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 41:549–559, 2003.
- [36] Nguyen Thi Hiep and Byong-Taek Lee. Electro-spinning of PLGA/PCL blends for tissue engineering and their biocompatibility. *Journal of materials science. Materials in medicine*, 21(6):1969–78, June 2010. ISSN 1573-4838. doi: 10.1007/s10856-010-4048-y.
- [37] Timothy H Grafe and Kristine M Graham. Nanofiber Webs from Electrospinning. Technical Report March, Minneapolis, 2003.
- [38] Mei Huang, Jianqing Feng, Jianxin Wang, Xingdong Zhang, Yubao Li, and Yonggang Yan. Synthesis and characterization of nano-HA/PA66 composites. *Journal of materials science. Materials in medicine*, 14(7):655–60, July 2003. ISSN 0957-4530.
- [39] Yili Qu, Ping Wang, Yi Man, Yubao Li, Yi Zuo, and Jidong Li. Preliminary biocompatible evaluation of nano-hydroxyapatite/polyamide 66 composite porous membrane. *International journal of nanomedicine*, 5:429–35, January 2010. ISSN 1178-2013.
- [40] C Eldsater, B Erlandsson, R Renstad, A Albertsson, and S Karlsson. The biodegradation of amorphous and crystalline regions in film-blown poly(e-caprolactone). *Polymer*, 41:1297–1304, 2000.
- [41] S. Apichartpattanasiri, J.N. Hay, and S.N. Kukureka. A study of the tribological behaviour of polyamide 66 with varying injection-moulding parameters. *Wear*, 251(1-12):1557–1566, October 2001. ISSN 00431648. doi: 10.1016/S0043-1648(01)00794-3.





# Apêndice A

## DSC

### A.1 Matrizes de PCL

#### A.1.1 Solvente clorofórmio

Colector plano

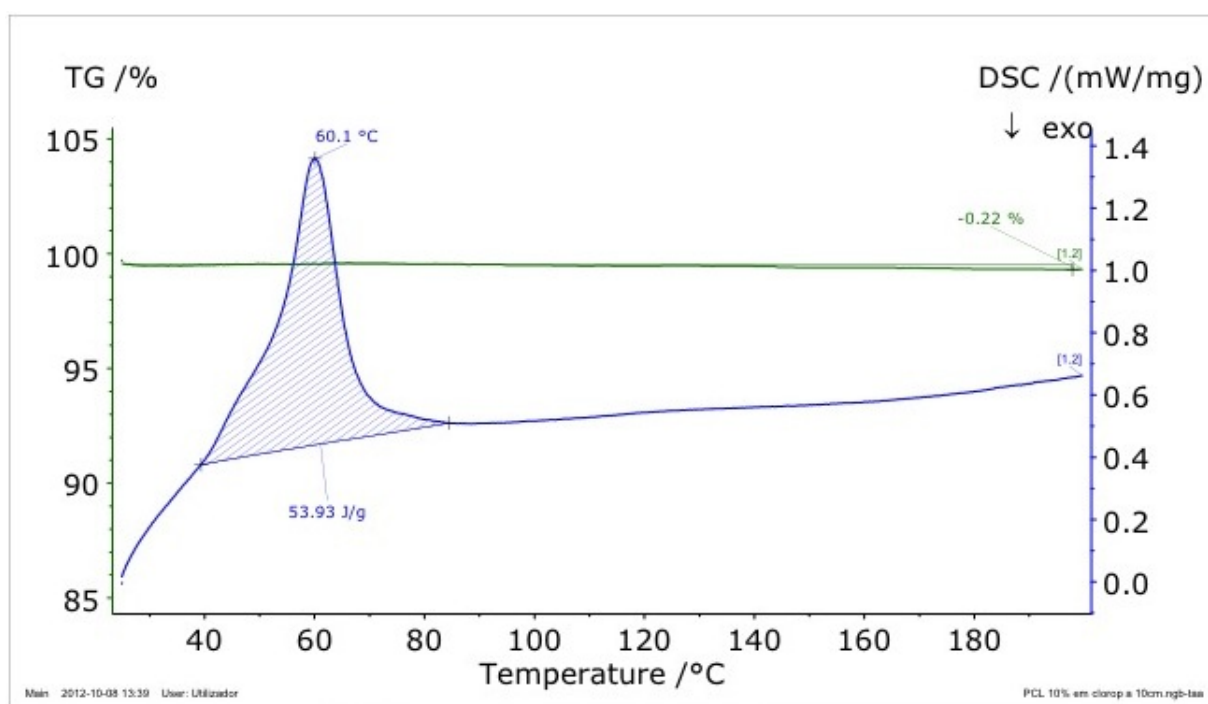


Figura A.1: Gráfico de DSC da matriz PCL10-p-10.

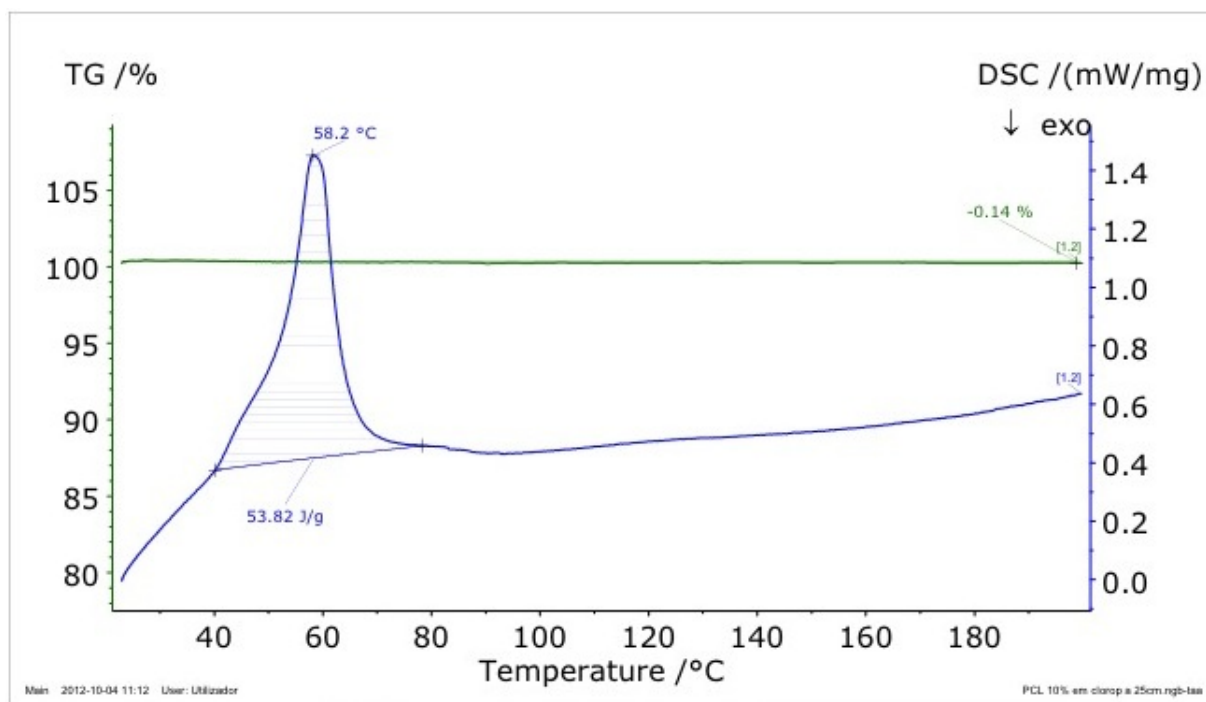


Figura A.2: Gráfico de DSC da matriz PCL10-p-25.

### Colector cilíndrico

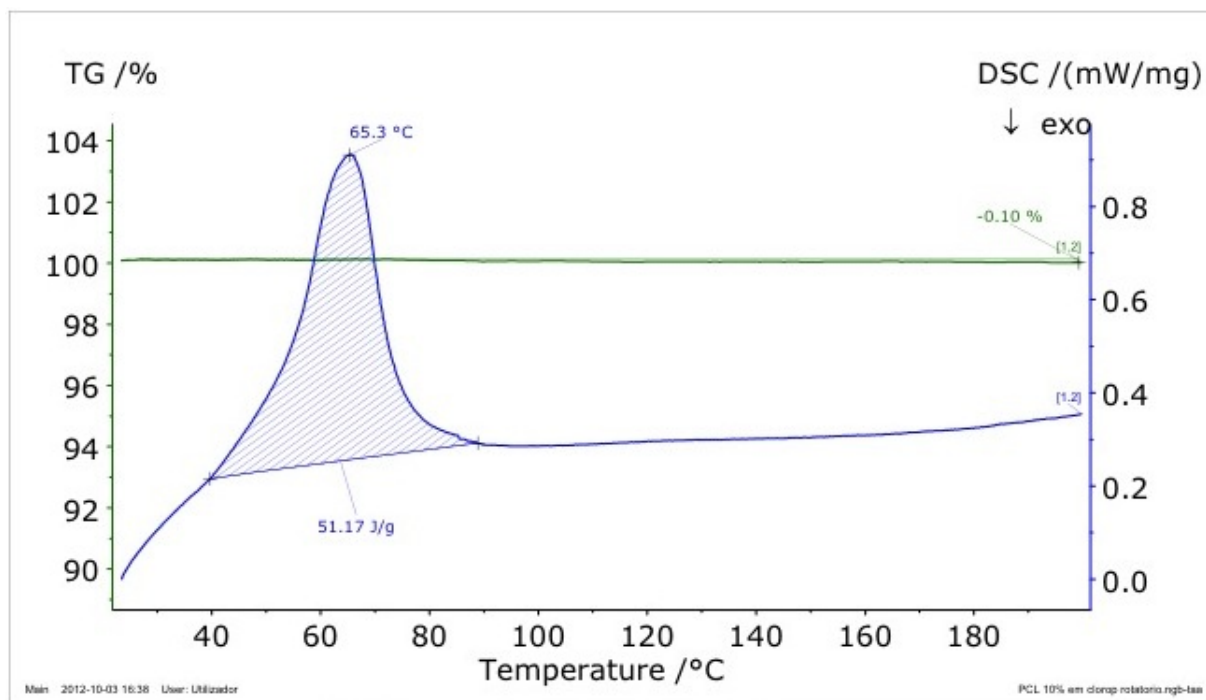


Figura A.3: Gráfico de DSC da matriz PCL10-c-25.

## A.1.2 Solvente ácido acético

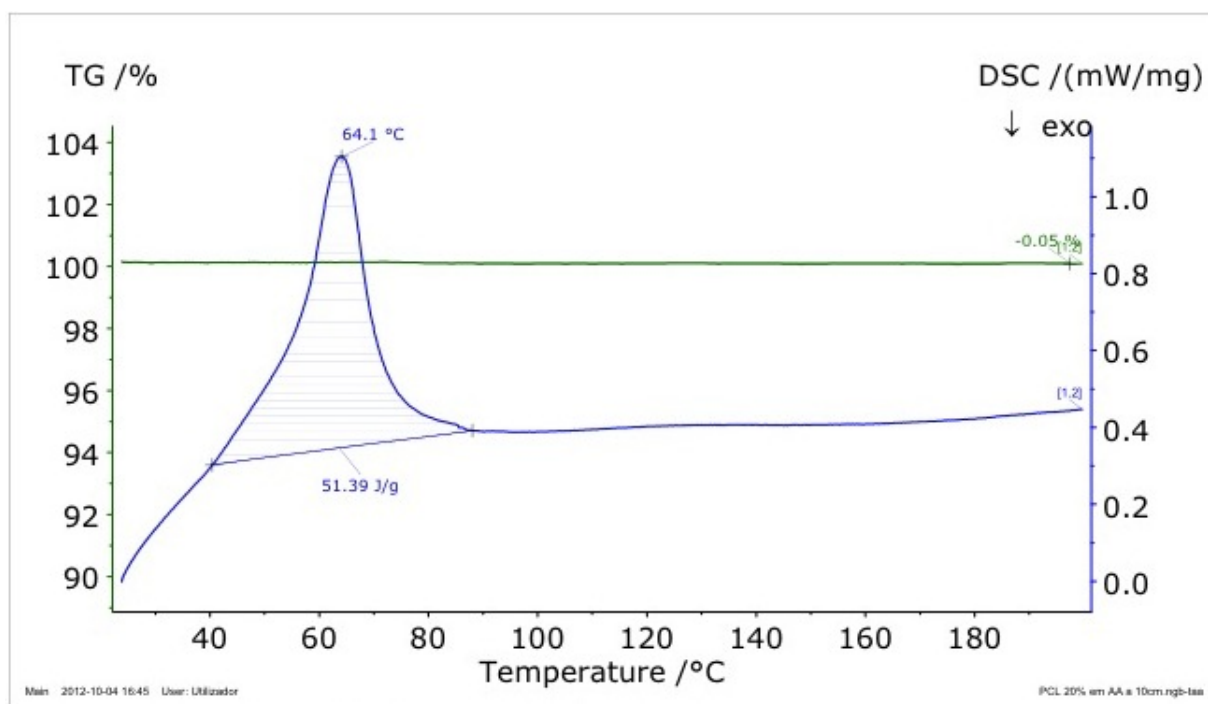


Figura A.4: Gráfico de DSC da matriz PCL20-p-10.

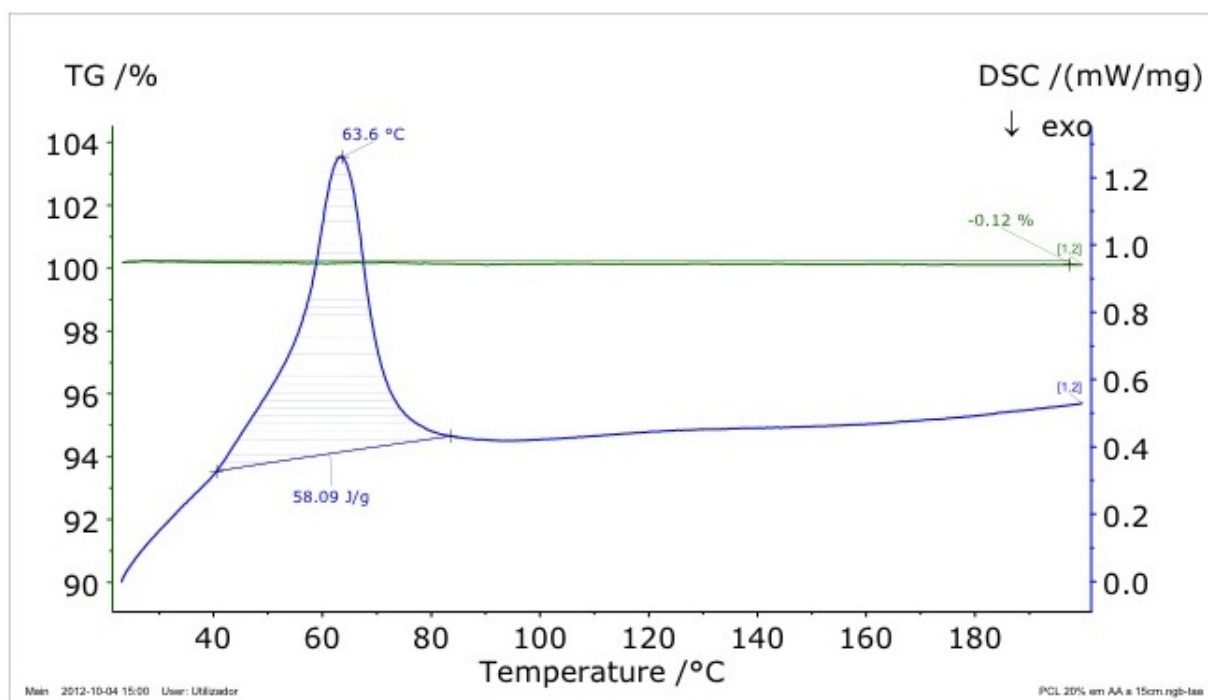


Figura A.5: Gráfico de DSC da matriz PCL20-p-15.

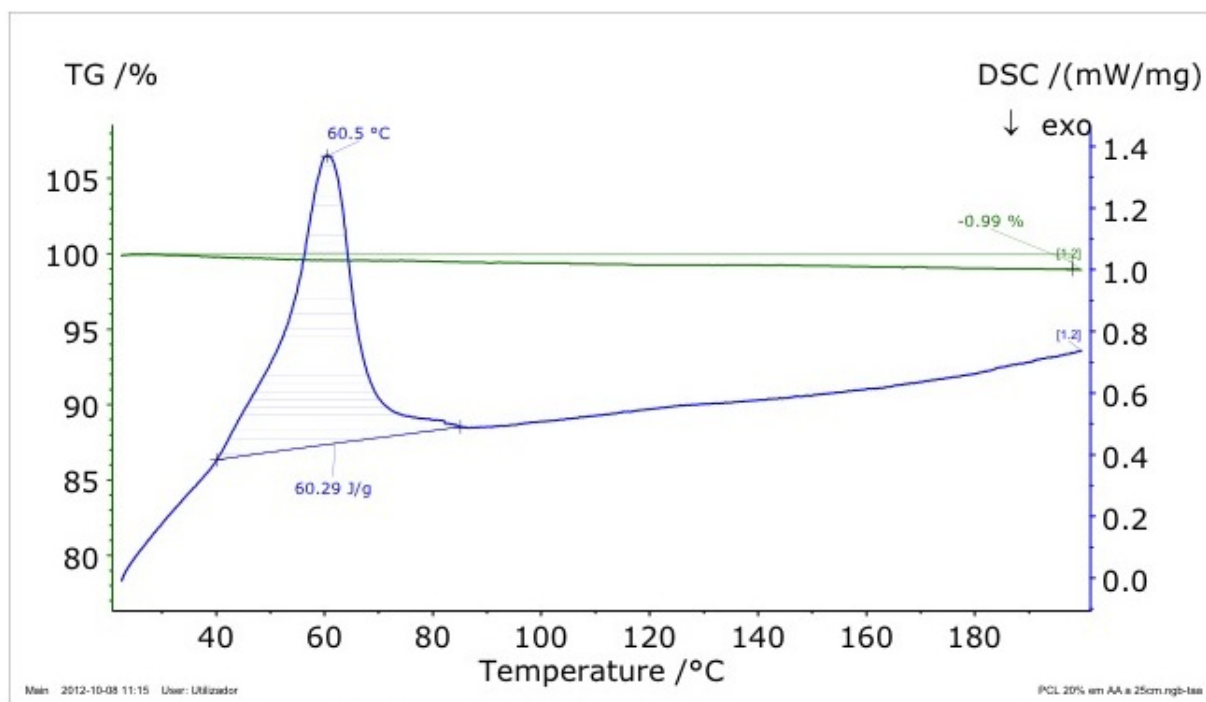


Figura A.6: Gráfico de DSC da matriz PCL20-p-25.

## A.2 Matrizes de nylon

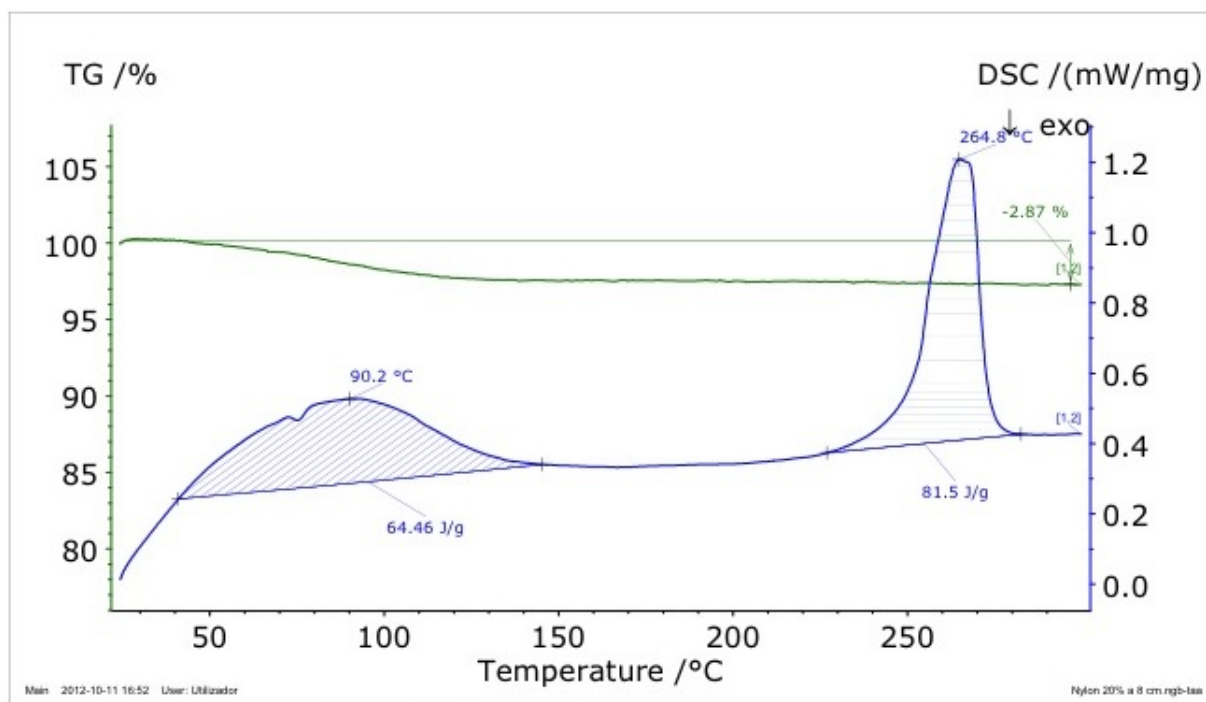


Figura A.7: Gráfico de DSC da matriz nyl20-p-8.

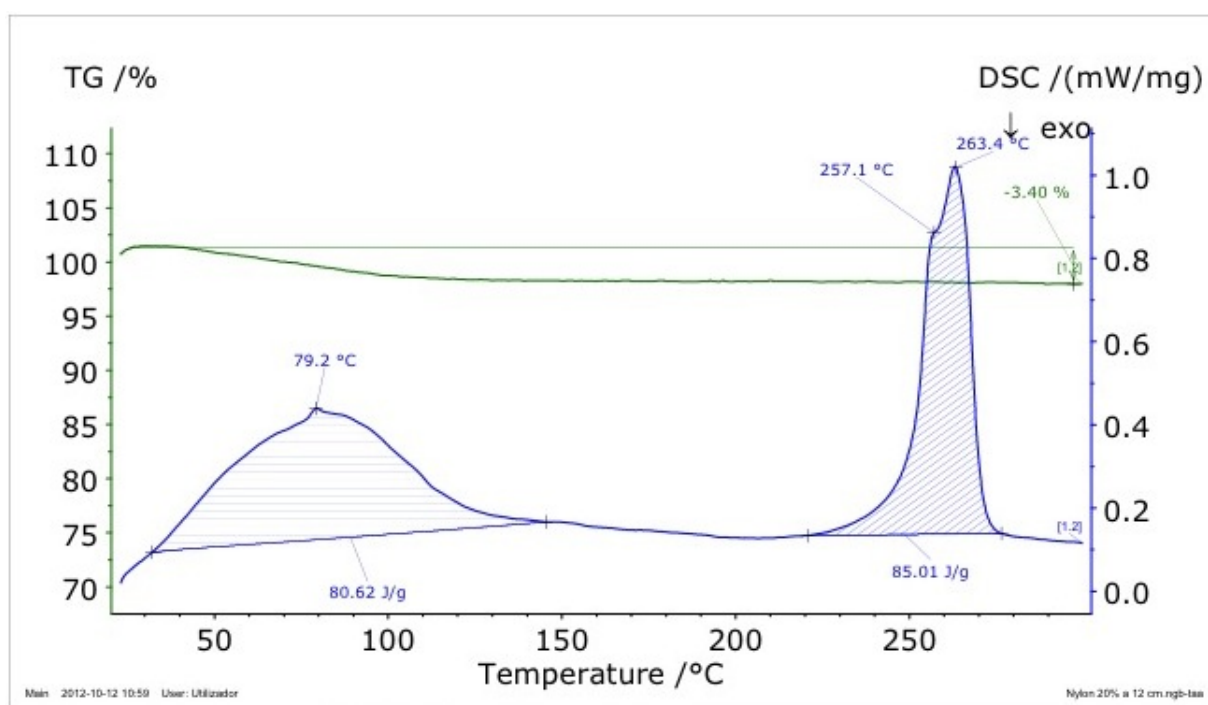


Figura A.8: Gráfico de DSC da matriz nyl20-p-12.



## Apêndice B

# DRX

### B.1 Matrizes de PCL

#### B.1.1 Solvente clorofórmio

Colector plano

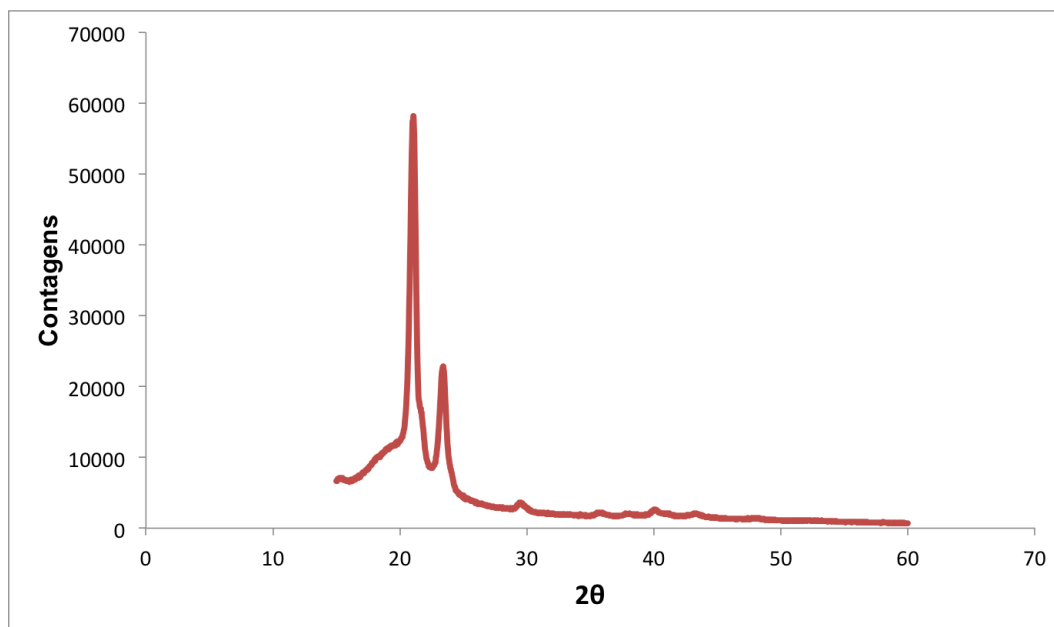


Figura B.1: Gráfico de DRX da matriz PCL10-p-10.



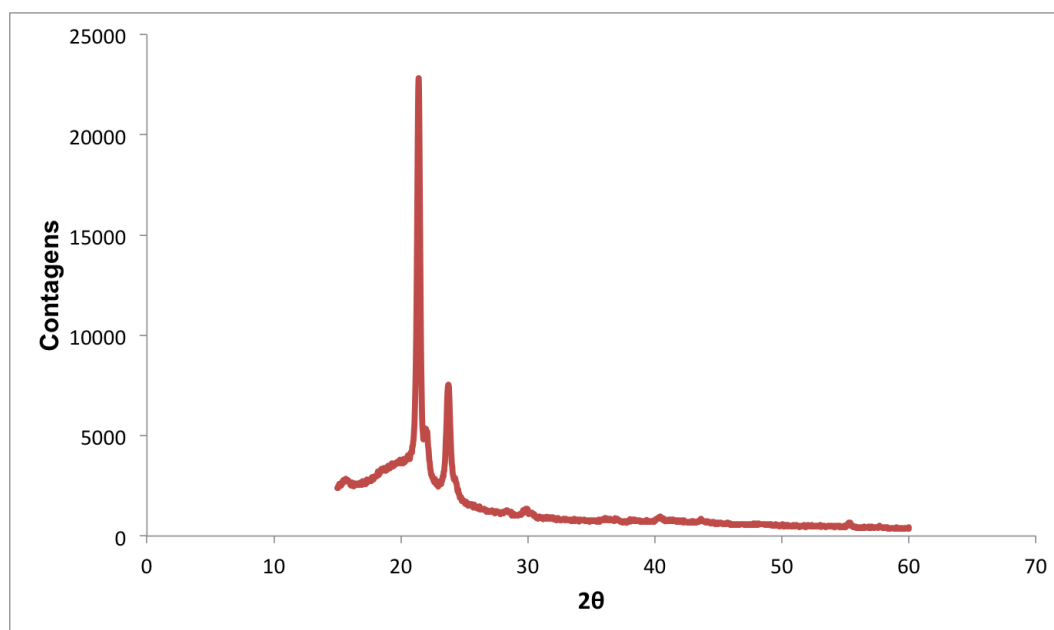


Figura B.2: Gráfico de DRX da matriz PCL10-p-25.

#### Coletor cilíndrico

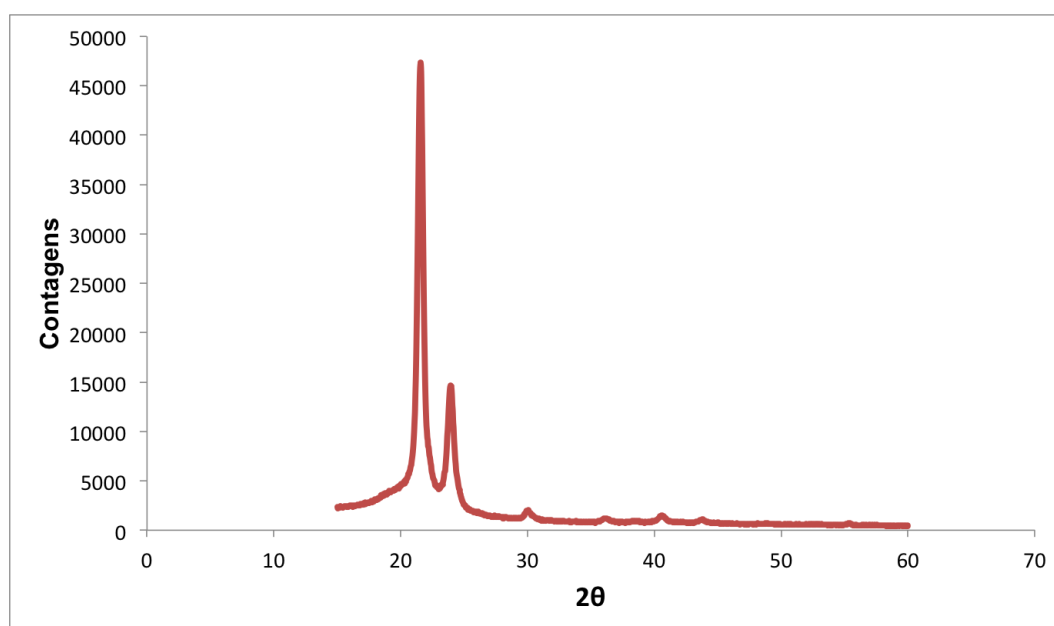


Figura B.3: Gráfico de DRX da matriz PCL10-c-25.

### B.1.2 Solvente ácido acético

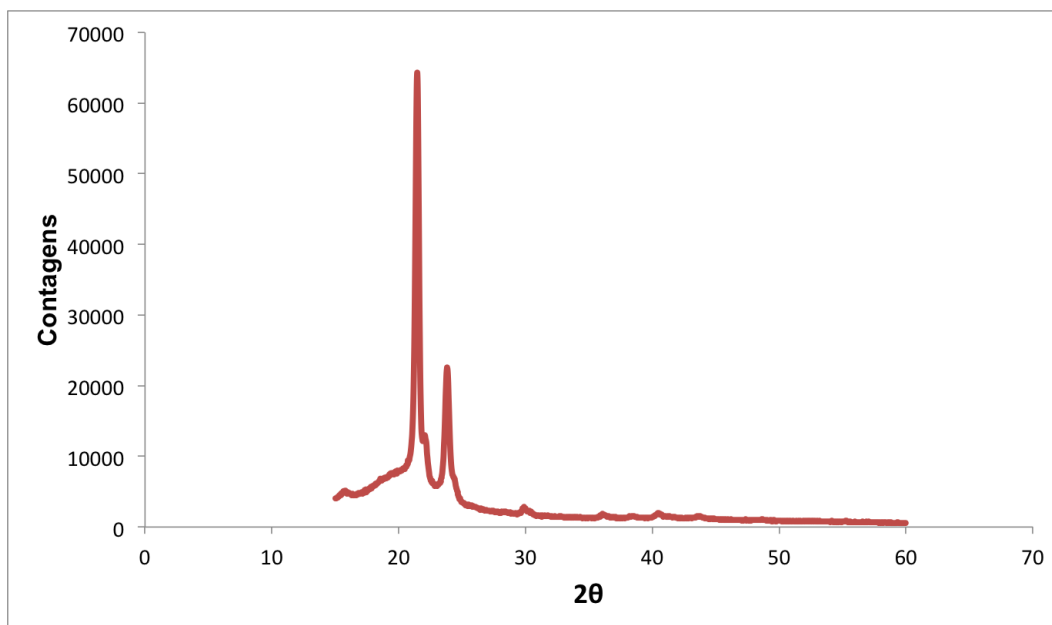


Figura B.4: Gráfico de DRX da matriz PCL20-p-10.

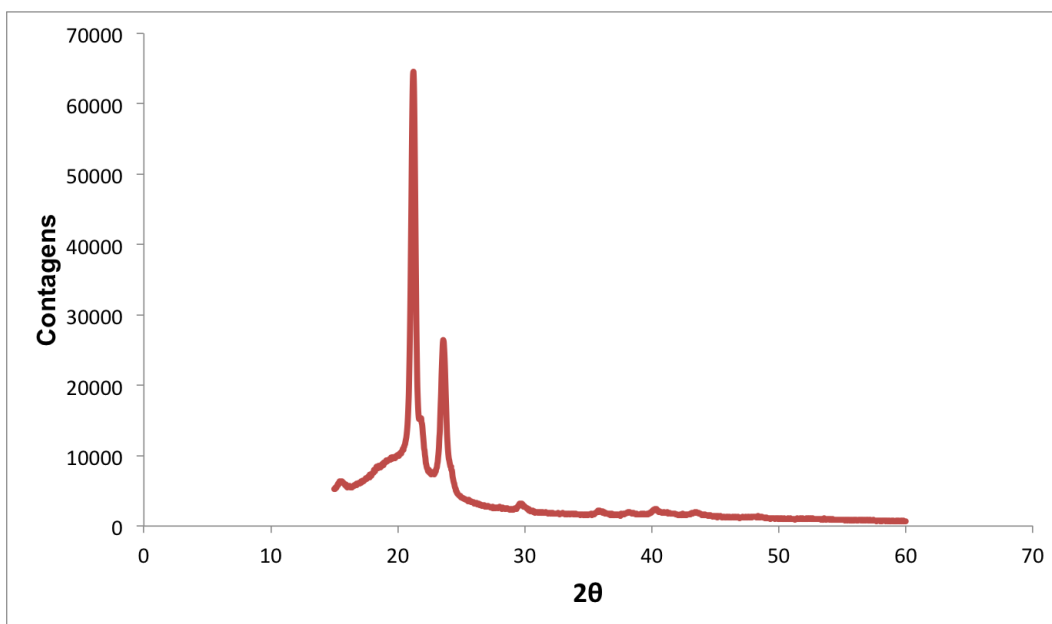


Figura B.5: Gráfico de DRX da matriz PCL20-p-15.

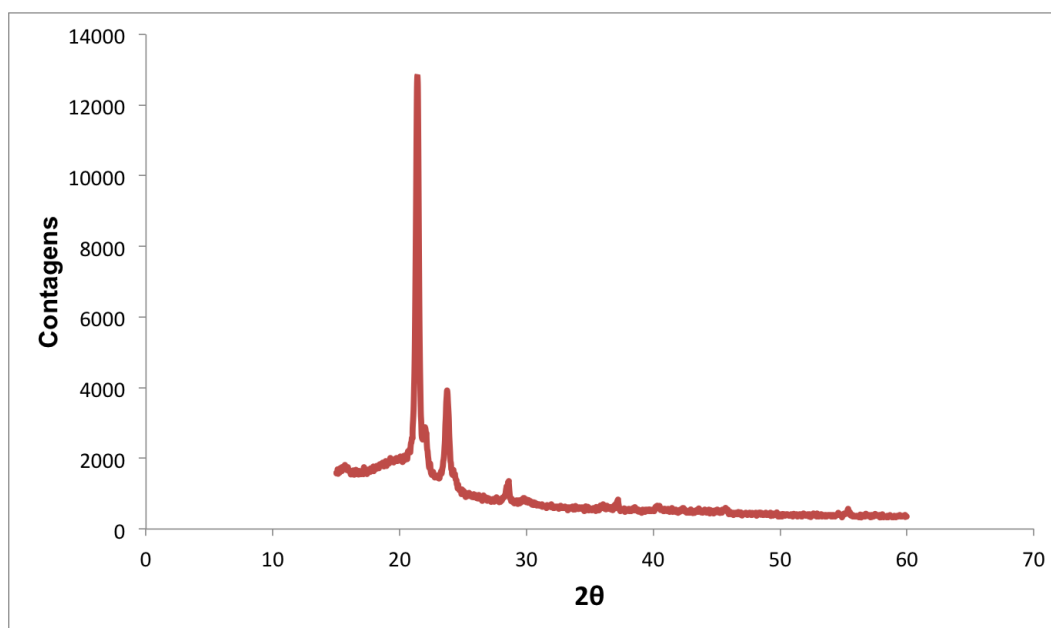


Figura B.6: Gráfico de DRX da matriz PCL20-p-25.

## B.2 Matrizes de nylon

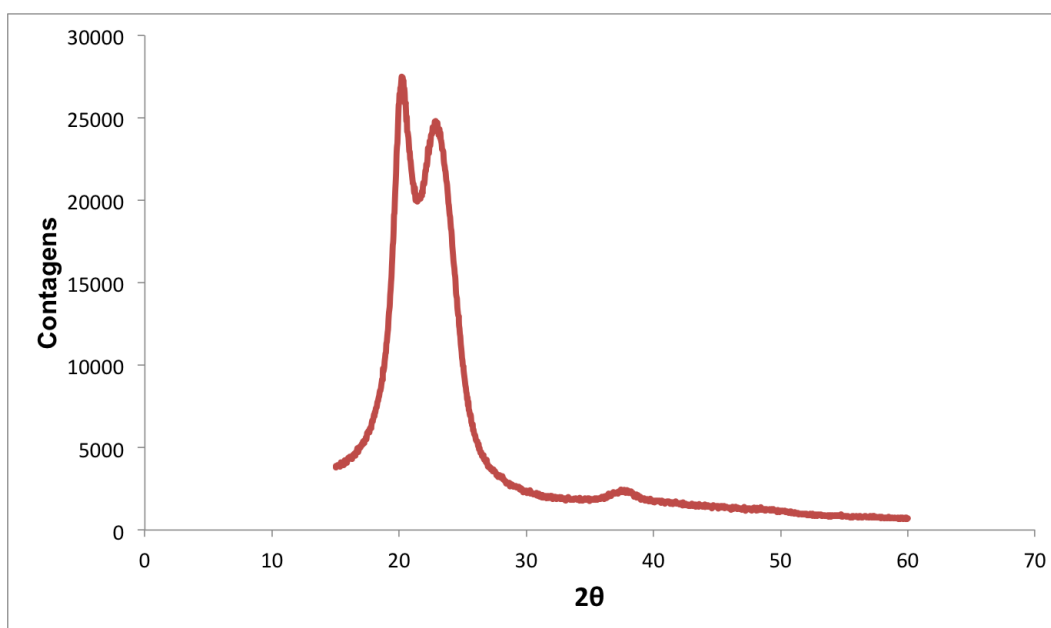


Figura B.7: Gráfico de DRX da matriz nyl20-p-8.

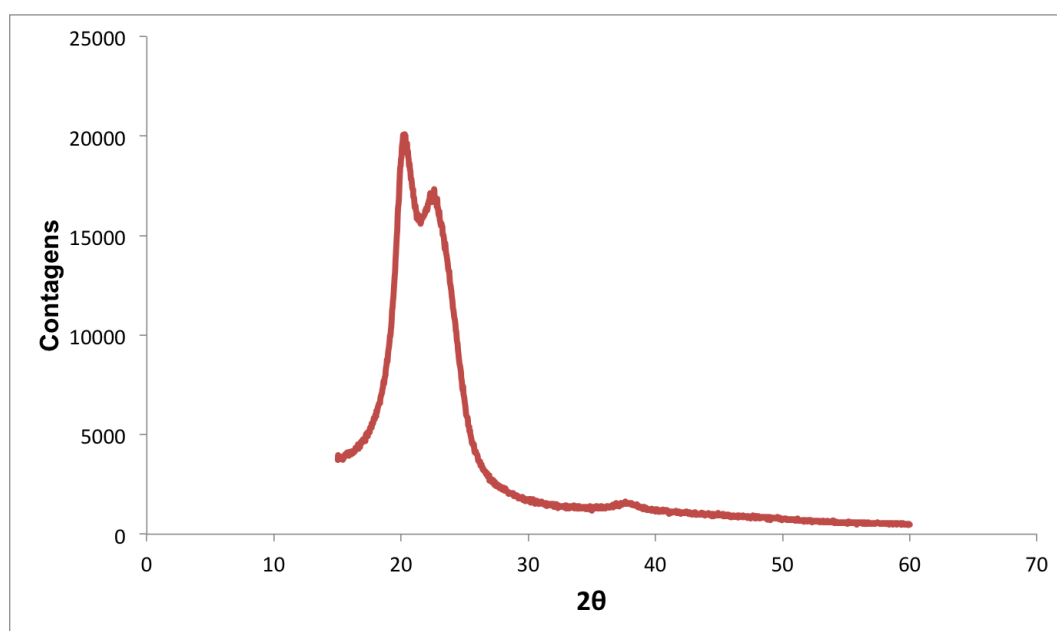


Figura B.8: Gráfico de DRX da matriz nyl20-p-12.